



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

UNIDAD IZTAPALAPA

**Recuperación de Metales Base y  
Preciosos de Minerales Complejos**

Tesis que presenta:

Lucía Gregorio Vázquez

Para obtener el grado en:

Maestría en Ciencias (Ingeniería Química)

**Asesora:** Dra. Gretchen T. Lapidus Lavine

**Jurado calificador:**

**Presidente:** Dr. Eliceo Sosa Hernández

**Secretario:** Dra. Gretchen T. Lapidus Lavine

**Vocal:** Dr. Roberto Zarate Gutiérrez

División de Ciencias Básicas e Ingeniería  
México 2015

e-mail: [luciagregorio14@gmail.com](mailto:luciagregorio14@gmail.com)  
[lcv14@hotmail.com](mailto:lcv14@hotmail.com)

## **Agradecimientos**

Estos dos años han sido algo difíciles pero como dicen por ahí si todo fuera fácil, todo el mundo lo haría. Es por esto que quiero agradecer a los que me acompañaron en este camino.

Agradezco a **DIOS** por darme cada día el entendimiento, la fuerza y la paciencia para poder llegar a este día. Por poner en mí camino a las personas que me ayudaron a seguir adelante y me dieron ánimos para continuar mi carrera científica.

A mis padres **MARIA LAURA ESCUDERO MORENO y ING. DEMETRIO GREGORIO PEREZ**, les agradezco el haberme dado las bases para ser lo que soy ahora, las noches en vela que aun estando lejos estaban conmigo, el amor incondicional que me dan cada día y el apoyo que me han dado para que yo cumpla todos mis objetivos. Estoy orgullosa de ustedes, tengo a los mejores padres y seres humanos del mundo. Los amo mucho.

A mis hermanos **GABRIELA GREGORIO ESCUDERO y QFB. ALEJANDRO GREGORIO VAZQUEZ**, gracias por darme tantas alegrías a distancia y por apoyarme. Lamento no haber estado con ustedes en sus momentos tan importantes, pero saben que los amo con todo mi corazón y siempre están en mis pensamientos. Y que todo esto fue por la ciencia.

A mi tía **MARIA LUCIA VAZQUEZ CORONA** y a su familia, por el apoyo y consejos que me han dado, así como por hacerme sentir como en mi casa junto a ellos.

A mi abuelita **MARIA ESTELA CORONA FUENTES** por haberme recibido con los brazos abiertos en su hogar y por todo el amor que me ha brindado.

A mi tía **LIDIA VAZQUEZ CORONA** y su familia, por los momentos de risa y alegría, además del ánimo que me han brindado.

Agradezco al **I.Q. CESAR IGNACIO RAMOS VILLEGAS** por la compañía y amor que me ha dado durante estos años, el tiempo y la paciencia que ha dedicado en mis momentos de estrés, por ser el mejor crítico durante mi formación. Te amo mucho.

A mis nuevos amigos, gracias por el apoyo, la motivación y sus buenos deseos conmigo, son excelentes personas, y agradezco que nuestros caminos se juntaran: **LUIS ENRIQUE, JOSE ANTONIO, JOCELYN, LUIS, CESAR, JULIO, JOSUE, FAYEZ, IVAN, TOÑO, ENRIQUE, ROBINSON, LILIANA, BETO, MARCE, ODIN, MATIAS, MIGUEL, ILDA, GREG, OSCAR, GUSTAVO, ANGEL, ANDRES, CINDY, BARBARA, PAMELA.**

A mis profesores que me brindaron sus conocimientos y consejos durante mi estadía en la maestría: **DR. GUSTAVO, DR. ALVAREZ, DR. SORIA, DR. HUGO, DR. OCHOA, DR. VIVEROS, DR. NACHO, DR. ROJAS.**

Y aunque suene raro pero ellos también han sido parte de mi vida y de este camino, quizás no hablan pero su compañía es muy preciada para mí. Mi mascota **OSO** y las que se hicieron parte de mí, **FIFI** y **MAVET**. Gracias por su cariño incondicional y hacer mi vida más placentera.

Espero que no me falte nadie de los que me acompañaron en este camino, a todos ustedes muchas gracias.

## **Agradecimientos técnicos**

**DRA. GRETCHEN**, gracias por la paciencia que tuvo conmigo, gracias a usted le tome amor a la hidrometalurgia y pude comprender este mundo tan amplio y tan interesante. Es un excelente ser humano y me da mucho gusto trabajar con usted.

**DR. ROBERTO**, me dio mucho gusto comenzar mis experimentos con usted y más que usted fuera mi revisor, gracias por compartir sus conocimientos conmigo.

**DR. ELICEO**, gracias por tomarse el tiempo de revisar cuidadosamente mi tesis y darme tantos consejos que sirvieron para reforzar mis conocimientos.

**ING. JOSE RICARDO ROSAS**, gracias por el apoyo análisis de difracción rayos X a los residuos sólidos obtenidos de las extracciones.

**ESTO ES PARA MI FAMILIA Y CÉSAR, LOS AMO, Y SIN USTEDES ESTO  
NO SERIA POSIBLE. Y AUN NOS FALTA COSECHAR MAS FRUTOS.  
SAY GERONIMO! 😊**

## Resumen

Con el transcurrir del tiempo los minerales compuestos de fases de fácil separación se están escaseando. Las otras menas requieren mayor molienda u otros pretratamientos que encarece la economía de extracción. Es importante remarcar que existe una gran riqueza de metales en aquellos minerales clasificados como complejos e inaptos para procesamiento mediante las vías tradicionales. Actualmente la hidrometalurgia, se ha convertido en uno de los mejores métodos empleados en el tratamiento de minerales complejos.

El objetivo de esta investigación es implementar a nivel laboratorio esquemas generales de lixiviación selectiva por etapas para extraer metales base y preciosos a partir de concentrados minerales sulfurados complejos (multimetálicos). Para lograr dicho objetivo en primer lugar se determinaron las fases mineralógicas presentes que contienen los metales en tres concentrados multimetálicos (Concentrado Fresnillo Pb-Zn, Concentrado Pb-Cu y Concentrado Mixto), mediante difracción por rayos X. Se propusieron los medios lixiviantes para cada etapa con base en la termodinámica de soluciones, y con esto se seleccionaron las condiciones de operación adecuadas para cada fase mineral específica. Después de cada etapa se analizaron los residuos sólidos obtenidos de las extracciones para determinar los cambios mineralógicos y químicos.

El tratamiento para remover el plomo consistió en contactar el concentrado con una solución de 1 M citrato de sodio a pH 6 durante 8 horas, variando la concentración de peróxido de hidrógeno ( $H_2O_2$ ). Se encontró que es necesario extraer la galena y otras fases más fácilmente oxidables antes de sujetar el sólido a un proceso de lixiviación de los metales preciosos con tiourea. La lixiviación de plata se realizó posteriormente con una solución de 0.2 M tiourea y 0.05 M  $H_2O_2$ . En algunos concentrados, como los de Pb-Cu y el Mixto, donde el Hierro y el Cobre se encuentran mayoritariamente como Pirrotita ( $FeS$ ) o Calcocita ( $Cu_2S$ ), respectivamente, ambas fases reaccionan, impidiendo la extracción total del Plomo, debido a que el  $H_2O_2$  se consume al oxidar dichas fases. También se estudió la extracción de Zn a partir de esfalerita ( $ZnS$ ) a temperatura ambiente con diferentes tipos de complejantes; sin embargo, en ninguno de los casos se

obtuvo extracciones cuantitativas. Se concluyó que es necesario seguir la investigación para encontrar uno o una combinación de complejantes idóneos capaces de desestabilizar el sulfuro de zinc a condiciones moderadas.

## **Abstract**

With the passage of time, mineral ores containing easily separable phases, are becoming more and more scarce. Other ores require further milling or other pretreatments which increases the extraction costs. It is important to note that there is a wealth of metals in these complex minerals classified as unfit for processing by traditional means. Currently hydrometallurgy, it has become one of the best methods used for the treatment of complex minerals.

The objective of this research is to implement at laboratory level, processing schemes, which include selective leaching steps to remove base and precious metals from complex (multimetallic) sulfide concentrates. To achieve this, first the metal-containing mineral phases present in three multimetallic concentrates (Concentrate Fresnillo Pb-Zn, Concentrate Pb-Cu and Concentrate Joint) were identified by X-ray diffraction. With this information, leaching media were proposed for each stage, based on the thermodynamics of solutions, and suitable operating conditions for each specific mineral phase were selected. After each stage, the solid residues obtained from the extractions were analyzed for mineralogical and chemical changes.

The treatment to remove lead, present as galena (PbS), consisted in contacting the concentrate with a solution of 1 M sodium citrate at pH 6 for 8 hours, varying the concentration of hydrogen peroxide (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). It was found that galena and other easily oxidized phases, need to be extracted before leaching of the precious metals with thiourea. After lead removal, silver leaching was performed with a solution of 0.2 M thiourea and 0.05 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. In some concentrates, such as the Pb-Cu and the Mixed concentrates, where the iron and copper are present mostly as pyrrhotite (FeS) or chalcocite (Cu<sub>2</sub>S), respectively, both phases react, preventing the complete removal of lead, because H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> is consumed by the oxidation of these phases. Zn extraction from sphalerite (ZnS) was studied at room temperature with different types of complexing agents. However, in none of the cases qualitative extraction was obtained. Therefore, it was concluded that further research is necessary to find one or a combination of suitable complexing agents capable of destabilizing zinc sulfide at moderate conditions.

# Índice

	<b>Pág.</b>
<b>Agradecimientos</b>	II
<b>Agradecimientos Técnicos</b>	IV
<b>Resumen</b>	VII
<b>Abstract</b>	VIII
<b>Índice</b>	IX
<b>Índice de Figuras</b>	XII
<b>Índice de Tablas</b>	XVI
<b>1. Introducción</b>	1
1.1. Generalidades	1
1.2. Motivación	2
<b>2. Antecedentes</b>	4
2.1. Lixiviación de las diferentes fases refractarias de los concentrados sulfurados	4
2.1.1. Procesos para tratamiento integral de concentrados de sulfuros	4
2.1.2. Galena	5
2.1.3. Lixiviación de concentrados con galena	6
2.1.3.1. Ácido metanosulfónico y ion férrico	6
2.1.3.2. Ácido Fluosilicio (H <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> )	6
2.1.3.3. Tetrafluoroborato (BF <sub>4</sub> )	7
2.1.3.4. Citrato de Sodio y Peróxido de Hidrogeno	8
2.1.4. Pirargirita	9
2.1.5. Acantita	10
2.1.6. Extracción de las diferentes fases refractarias de la Plata	10
2.1.6.1. Cianuración	10
2.1.6.2. Solución de Tiourea	11
2.1.7. Calcopirita	12
2.1.8. Calcocita	13
2.1.9. Bornita	14
2.1.10. Lixiviación de concentrados con fases refractarias de Cobre	14
2.1.10.1. Lixiviación de Calcopirita	14

2.1.10.2. Lixiviación de Calcocita y bornita con soluciones ácidas de sulfato férrico	15
2.1.11. Esfalerita	16
2.1.11.1. Extracción industrial del Zinc	16
2.1.12. Pirita	18
2.1.13. Pirrotita	18
2.1.13.1. Extracción Industrial del hierro	19
<b>3. Objetivo General</b>	<b>21</b>
3.1. Objetivo General	21
3.2. Objetivos Particulares	21
<b>4. Métodos Experimentales</b>	<b>22</b>
4.1. Minerales	22
4.2. Análisis inicial cuantitativo de los metales presentes	22
4.3. Lixiviaciones o pretratamiento para la extracción de los metales.	22
4.3.1. Extracción de Pb	23
4.3.2. Extracción de Ag	23
4.3.3. Extracción de Zn	23
4.4. Análisis mineralógico y químico	24
<b>5. Resultados y discusión</b>	<b>25</b>
5.1. Concentrado Fresnillo Pb-Zn (F-Pb)	25
5.1.1. Extracción Pb y Ag	25
5.1.2. Extracción Zinc	30
5.2. Concentrado Pb-Cu	33
5.3. Concentrado mixto	39
<b>6. Conclusiones</b>	<b>47</b>
<b>7. Bibliografía</b>	<b>51</b>
<b>Apéndice A. Conceptos Básicos</b>	<b>58</b>
A.1. Metalurgia	58
A.2. Clasificación de procesos de separación de minerales	58
A.2.1. Pirometalurgia	58
A.2.1.1. Ventajas	58

A.2.1.2. Desventajas	58
A.2.2. Hidrometalurgia	59
A.2.2.1. Ventajas	59
A.2.2.2. Desventajas	59
A.3. Lixiviación	61
A.3.1. Lixiviación selectiva	61
A.3.2. Preparación de los sólidos para la lixiviación.	61
A.3.3. Métodos de operación y equipos	61
A.4. Mineral	63
A.4.1. Clasificación de los minerales	63
<b>Apéndice B. Procesos en la Pirometalurgia</b>	<b>65</b>
B.1. Molienda	65
B.1.1. Grado de liberación mineralógica	65
B.2. Flotación	66
B.3. Tostación de sulfuros	68
<b>Apéndice C. Constantes de Formación</b>	<b>70</b>

## Índice de Figuras

	<b>Pág.</b>
<b>Introducción</b>	
<b>Figura 1.</b> Porcentaje de inversión minera en el mundo (INEGI, 2014).	1
<b>Figura 2.</b> Representación de las diferentes minas en México (CAMIMEX, 2014).	2
<b>Antecedentes</b>	
<b>Figura 3.</b> Estructura de la Galena (Korbel y Novak, 2004; SERC, 2015).	5
<b>Figura 4.</b> Estructura de la Pirargirita (Korbel y Novak, 2004; SERC, 2015).	9
<b>Figura 5.</b> Estructura de la Acantita (Korbel y Novak, 2004; SERC, 2015).	10
<b>Figura 6.</b> Estructura de la Calcopirita (Korbel y Novak, 2004; SERC, 2015).	13
<b>Figura 7.</b> Estructura de la Calcocita (Korbel y Novak, 2004; SERC, 2015).	13
<b>Figura 8.</b> Estructura de la Bornita (Korbel y Novak, 2004; SERC, 2015).	14
<b>Figura 9.</b> Estructura de la Esfalerita (Korbel y Novak, 2004; SERC, 2015).	16
<b>Figura 10.</b> Estructura de la Pirita (Korbel y Novak, 2004; SERC, 2015).	18
<b>Figura 11.</b> Estructura de la Pirrotita (Korbel y Novak, 2004; SERC, 2015).	19
<b>Figura 12.</b> Extracción industrial del Fe. (S.E., 2015).	20
<b>Métodos Experimentales</b>	
<b>Figura 13.</b> Esquema del orden en que se realizaron las extracciones.	22
<b>Figura 14.</b> Sistema utilizado para las extracciones de Pb, Ag y Zn (a,b,d,e,f).	23
<b>Figura 15.</b> Sistema utilizado para las extracciones con Ozono.	24
<b>Resultados y Discusión</b>	
<b>Figura 16.</b> Difractograma de concentrado Pb-Zn Fresnillo, sin tratar.	25
<b>Figura 17.</b> Extracción de plata a partir del concentrado F-Pb sin tratar. Condiciones: 20 gr del concentrado en una solución de 0.2 M C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> S y 0.05 M H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , durante 8 horas.	26

<b>Figura 18.</b>	Extracción de Pb con diferentes concentraciones de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> . Condiciones: 20 g de concentrado en una solución de 1 M Citrato (Cit), utilizando 0.1, 0.2 y 0.4 M H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .	27
<b>Figura 19.</b>	Lixiviación de plata con Tiourea de los residuos de pretratamiento a diferentes concentraciones de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> . Condiciones: residuos de pretratamiento en 1 L de una solución de 0.2 M Tiourea y 0.05 M H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .	28
<b>Figura 20.</b>	Comparación de las extracciones de plomo, concentrado sin tratar y con una lixiviación previa con Tiourea. Condiciones: con lixiviación previa de plata (16 g de residuo) y concentrado sin tratar (20 g de concentrado), en 1 L de una solución de 1 M Citrato y 0.2 M H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .	29
<b>Figura 21.</b>	Comparación de los difractogramas de concentrado Pb-Zn sin tratar, y después de la extracción de Pb y Ag.	30
<b>Figura 22.</b>	Extracción de Zinc durante 26 hrs: a) 1M NaNO <sub>3</sub> (sin ajuste de pH). b) 1M NaNO <sub>3</sub> , 0.2 M H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , (sin ajuste de pH). c) 1 M NaNO <sub>3</sub> , 30% TEA, 70% H <sub>2</sub> O, pH 7 ajustado con HNO <sub>3</sub> . d) 1 M NaNO <sub>3</sub> , 30% TEA, 70% H <sub>2</sub> O, 0.2 M H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , pH 7 ajustado con HNO <sub>3</sub> . e) 1 M NaNO <sub>3</sub> , 30% Etilenglicol, 70% H <sub>2</sub> O, pH 7 ajustado con HNO <sub>3</sub> . f) 30% TEA, 70% H <sub>2</sub> O, 0.1 M Cisteína. g) 1M NaNO <sub>3</sub> y 50 mg O <sub>3</sub> /min (sin ajuste de pH).	31
<b>Figura 23.</b>	Comparación de los difractogramas de concentrado F-Pb sin tratar, extracción de Pb, Ag y Zn 1M NaNO <sub>3</sub> , 0.2 M H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , (sin ajuste de pH).	32
<b>Figura 24.</b>	Difractograma de concentrado Pb-Cu, sin tratar.	33
<b>Figura 25.</b>	Extracción de Pb con diferentes concentraciones de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> . Condiciones: 20 g de concentrado en una solución de 1 M Cit, utilizando 0.2 M, 0.4 M y 0.8 M H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .	34
<b>Figura 26.</b>	Comportamiento del Fe en la extracción de Pb con diferentes concentraciones de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> . Condiciones: 20 g de concentrado en una solución de 1 M Citrato, utilizando 0.2 M, 0.4 M y 0.8 M H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .	35
<b>Figura 27.</b>	Comportamiento del Cu en la extracción de Pb con diferentes concentraciones de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> . Condiciones: 20 g de concentrado en una solución de 1 M Cit, utilizando 0.2 M, 0.4 M y 0.8 M H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .	36

<b>Figura 28.</b>	Extracción de plata a partir del concentrado sin tratar y con pretratamiento de Citrato y H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> . Condiciones: 20 y 16.7 g del concentrado y residuo, respectivamente, en una solución de 0.2 M Tiourea y 0.05 M H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , durante 8 horas.	37
<b>Figura 29.</b>	Comparación de los difractogramas de concentrado Pb-Cu sin tratar, y después de la extracción de Pb y Ag.	38
<b>Figura 30.</b>	Difractograma de concentrado mixto, sin tratar.	39
<b>Figura 31.</b>	Extracción de Ag a partir del concentrado sin tratar. Condiciones: 20 g del concentrado en una solución de 0.2 M Tiourea y 0.05 M H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , durante 8 horas.	40
<b>Figura 32.</b>	Extracción de Pb con lixiviación previa de Tiourea. Condiciones: 18.38 g de concentrado en una solución de 1 M Citrato y 0.2 M H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .	41
<b>Figura 33.</b>	Comparación de los difractogramas de concentrado Mixto sin tratar, y después de la extracción de Ag y Pb.	41
<b>Figura 34.</b>	Extracción de plomo con el concentrado sin tratar y con una lixiviación previa de tiourea. Condiciones: 20 g (sin tratar) y 18.38g (con pretratamiento) de concentrado en una solución de 1 M Citrato y 0.2 M H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .	42
<b>Figura 35.</b>	Extracción del Hierro en la solución de citrato con el concentrado sin tratar y con la lixiviación previa de Tiourea. Condiciones: 20g (sin tratar) y 18.38g (residuo de la lixiviación previa) de concentrado en una solución de 1 M Citrato y 0.2 M H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .	43
<b>Figura 36.</b>	Extracción del cobre en la solución de citrato con el concentrado sin tratar y con pretratamiento. Condiciones: 20 g (sin tratar) y 18.38 g (con pretratamiento) de concentrado en una solución de 1 M Citrato y 0.2 M H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .	44
<b>Figura 37.</b>	Extracción de plata con y sin pretratamiento de Citrato. Condiciones: 20 g (sin pretratamiento) y 10.085 g (con pretratamiento) de concentrado en una solución de 1 M Citrato y 0.2 M H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .	44
<b>Figura 38.</b>	Extracción de cobre con el concentrado sin tratar y con pretratamiento de Cit. Condiciones: 20 g (sin pretratamiento) y 10.085 g (con pretratamiento) de concentrado en una solución de 1 M Cit y 0.2 M H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .	45
<b>Figura 39.</b>	Comparación de los difractogramas de concentrado Mixto sin tratar, y después de la extracción de Pb y Ag.	46

<b>Figura 40.</b>	Esquema de las diferentes extracciones para el concentrado Fresnillo Pb-Zn.	48
<b>Figura 41.</b>	Esquema de las diferentes extracciones para el concentrado Pb-Cu.	49
<b>Figura 42.</b>	Esquema de las diferentes extracciones para el concentrado Mixto.	50
<b>Apéndice A</b>		
<b>Figura A1.</b>	Pirometalurgia (Sánchez, 1989).	59
<b>Figura A2.</b>	Hidrometalurgia (Sánchez, 1989).	60
<b>Figura A3.</b>	Proceso de lixiviación (Sánchez, 1989).	62
<b>Apéndice B</b>		
<b>Figura B1.</b>	Proceso de molienda (U.B.A., 2012).	65
<b>Figura B2.</b>	Representación del proceso de flotación (U.A., 2010).	67
<b>Figura B3.</b>	Esquema de hidrofílico (U.A., 2010).	68
<b>Apéndice C</b>		
<b>Figura C1.</b>	Diagrama de Pourbaix para complejos de Pb.	71

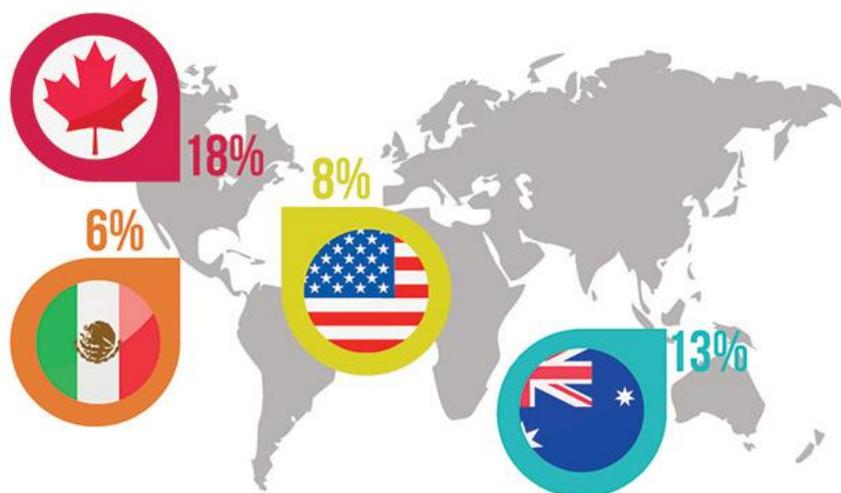
## Índice de Tablas

	<b>Pág.</b>
<b>Métodos Experimentales</b>	
<b>Tabla 1.</b> Composición de los principales metales en el concentrado de Fresnillo Pb-Zn sin tratar.	25
<b>Tabla 2.</b> Composición de los principales metales en el concentrado Pb-Cu sin tratar.	33
<b>Tabla 3.</b> Composición de los principales metales en el concentrado mixto sin tratar.	39
<b>Apéndice A</b>	
<b>Tabla A1.</b> Clasificación de los minerales (S.E.2015).	63

# 1. Introducción

## 1.1. Generalidades

En México la industria minera constituye una de las actividades con mayor tradición, practicada desde la época prehispánica; es reconocida en la historia como un factor de avance y desarrollo económico para el país. Representa la cuarta fuente generadora de divisas, sólo por detrás de la industria automotriz, la industria eléctrica y electrónica y el petróleo (DOF, 2014). La participación de México es importante en la minería mundial, ocupando el primer lugar en la producción de plata. Además se ubica entre los diez principales productores de 16 diferentes metales y minerales: oro, plomo, zinc, cobre, bismuto, fluorita, celestita, wollastonita, cadmio, diatomita, molibdeno, barita, sal, yeso y manganeso. Nuestro país es el primer destino en inversión en explotación minera en América Latina y es el quinto país con el mejor ambiente para hacer negocios mineros (Secretaría de Economía, 2014).



**Figura 1.** Porcentaje de inversión minera en el mundo (INEGI, 2014).

Dentro de la economía nacional, la minería contribuyó más del 2.9% del Producto Interno Bruto en el año 2014 (CAMIMEX, 2014). Por otra parte, el 70% de la superficie del territorio nacional tiene potencial de desarrollo geológico. Es por esto que México está decidido a utilizar su riqueza geológica para atraer la inversión minera y mejorar el rendimiento de esta industria desde todos los sectores clave (INEGI, 2014).



**Figura 2.** Representación de las diferentes minas en México (CAMIMEX, 2014).

## 1.2. Motivación

La producción minero-metalúrgico del país ha logrado el abasto interno de los minerales y ha incrementado sus exportaciones, creando cadenas productivas que permiten utilizar los metales y minerales mexicanos como materias primas en otros productos con mayor valor agregado (CAMIMEX, 2014). Hasta el momento se ha explotado menas de fácil separación, las cuales se caracterizan por su estructura heterogénea (lo que ayuda a la separación del metal de la ganga). Para la obtención de los metales se realizan etapas de molienda y flotación antes de pasar a los tratamientos pirometalúrgicos (fundición); estas operaciones están descritas en el Apéndice A-B.

Con el transcurrir del tiempo los minerales compuestos de fases de fácil separación se están escaseando. Las otras menas requieren mayor molienda u otros pretratamientos que encarece la economía de extracción. Algunas minas se cierran cuando sus reservas se encuentran en dichas menas complejas, especialmente cuando los precios de los metales bajen.

Es importante remarcar que existe una gran riqueza de metales en aquellos minerales clasificados como complejos e inaptos para procesamiento mediante las vías tradicionales (Onyedika y Col., 2012). Actualmente la hidrometalurgia, se ha convertido en uno de los mejores métodos empleados en el tratamiento de

minerales complejos. Los ácidos y álcalis han demostrado ser muy eficientes en la disolución de una o más fases de los minerales. El uso de lixiviaciones en altas temperaturas y presiones, o con organismos microbianos, han mostrado su efectividad en la recuperación de metales a partir de los valores de los yacimientos complejos. Sin embargo, presentan ciertas desventajas como lo son el elevado consumo de energía y, en el caso de la biolixiviación, los tiempos extremadamente largos del proceso.

Se ha avanzado en un enfoque relativamente novedoso de lixiviación selectiva de las distintas fases mineralógicas, mediante el estudio de su naturaleza química y la elección de medios específicos para la disolución de cada uno de los valores contenidos en ellas. De esa manera ha sido posible extraer los metales de ciertas fases problemáticas contenidas en menas o concentrados complejos en condiciones moderadas de tal forma que se permitiría diseñar un esquema de etapas para disolver y recuperar cada uno de los diferentes metales.

En este contexto y buscando el aprovechamiento de los minerales complejos, el presente trabajo explora las etapas de recuperación de los distintos metales (Pb, Ag, Cu y Zn) a partir de la lixiviación selectiva de tres diferentes concentrados: Fresnillo Pb-Zn, Concentrado Pb-Cu y Concentrado Cu-Ag, con los metales contenidos en diferentes fases mineralógicas y contenidos de las mismas. Así, de esa manera se proponen esquemas para el tratamiento hidrometalúrgico integral de fases refractarias de plata, cobre, zinc y plomo, separándolas de aquellas sin valor comercial.

## 2. Antecedentes

### 2.1. Lixiviación de las diferentes fases refractarias de los concentrados sulfurados

#### 2.1.1. Procesos para tratamiento integral de concentrados de sulfuros

La Galena (PbS), la esfalerita (ZnS) y la calcopirita (CuFeS<sub>2</sub>) son los principales minerales de los que se extrae el plomo, zinc y cobre, respectivamente. Estos son producidos principalmente a través de vías pirometalúrgicos que involucran operaciones en las cuales se liberan grandes cantidades de dióxido de azufre que resulta peligroso cuando se incorpora a la atmósfera. El agotamiento de las reservas de minerales de fácil extracción y el aumento de la conciencia sobre la contaminación del medio ambiente han llevado a utilizar minerales complejos. Los complejos sulfuros de plomo, zinc y cobre constituyen una fuente potencial de estos metales. Las dificultades que presentan los minerales no aptos para procesos pirometalúrgicos para su extracción pueden ser solucionadas a partir de una ruta hidrometalúrgica.

Los investigadores del Buro de Minas de los Estados Unidos de Norteamérica (US Bureau of Mines) propusieron hace más de 40 años un proceso hidrometalúrgico para tratar dichas menas complejas, basado en la extracción de los metales en un medio de cloruro férrico. La cinética de disolución de la galena (PbS), la esfalerita (ZnS) y la calcopirita (CuFeS<sub>2</sub>), en solución de cloruro férrico fue estudiada para establecer mecanismos de disolución, como lo muestran las siguientes ecuaciones (Rath y Col., 1988):



El grupo de autores determinó que la reacción electroquímica de la superficie probablemente controle la velocidad de disolución de estos minerales en soluciones de cloruro férrico. La velocidad de disolución más rápido fue el de la galena, seguido por el de esfalerita y luego la de calcopirita.

Con estos resultados se pudo predecir el comportamiento de disolución de los valores de los metales en los concentrados de PbS, ZnS y CuFeS<sub>2</sub>. Sin embargo, la separación de los metales, una vez disueltos, constituía un problema difícil de

resolver y se requería temperaturas cercanas a la ebullición para lograr extracciones elevadas (Rath y Col., 1988).

### 2.1.2. Galena

Galena es el mineral principal de plomo y se extrae de un gran número de depósitos en muchos países. Se encuentra en rocas ígneas y metamórficas en medio a las venas hidrotermales de baja temperatura (Cornelis y Col., 1997).



**Figura 3.** Estructura de la Galena (Korbel y Novak, 2004; SERC, 2015).

Actualmente la galena es tratada por métodos pirometalúrgicos para la extracción de Pb, lo cual consume cantidades considerables de energía para obtener y refinar lingotes de plomo. Además de los altos costos operativos, se requieren controles estrictos para cumplir con los estándares ambientales debido a su toxicidad (Kumpiene y Col., 2007).

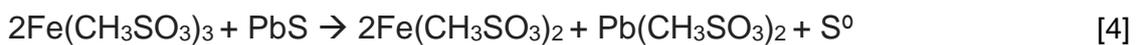
Los métodos hidrometalúrgicos se han considerado como alternativas a los procesos de alta temperatura, porque ofrecen una mayor selectividad, así como menor cantidad de reactivo y consumo de energía. Sin embargo, los esquemas propuestos para su uso en producción de plomo en elevadas concentraciones de ácidos fuertes y/o iones de cloruro se encuentran cerca de temperaturas de ebullición para lograr solubilidades altas de plomo (Dutrizac y Chen, 1990).

### 2.1.3. Lixiviación de concentrados con galena

#### 2.1.3.1. Ácido metanosulfónico y ion férrico

El Ácido metanosulfónico (**MSA**,  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ ) se muestra como un medio con alta solubilidad del plomo y otros metales pesados. Las ventajas inherentes del **MSA**, tales como alta conductividad, la estabilidad frente a la hidrólisis, baja toxicidad y corrosividad débil, le permiten ser una alternativa prometedora para la producción de plomo. Además, la cinética de disolución galena es muy rápida y llega a alcanzar casi el 100% (Grenon y Col., 1999).

Un agente oxidante para la lixiviación con **MSA** es el ion férrico; en comparación con peróxido de hidrógeno y oxígeno, su empleo es más económico. La química de la lixiviación de galena con metanosulfonato férrico es la siguiente (Onuoha, 2002):



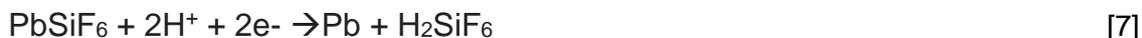
Este proceso se lleva a cabo a temperaturas entre 65°C a 85°C. Una temperatura más alta da lugar a una velocidad de disolución más rápida, mientras que a temperatura ambiente 25°C el plomo no se lixivía. Desafortunadamente, se forma  $\text{PbSO}_4(s)$  cuando se trabaja con altas temperaturas (Zhenghui y Col., 2014). Otra desventaja de este sistema es que la presencia del redox par  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  perjudica fuertemente a la etapa de recuperación metálica.

#### 2.1.3.2. Ácido Fluosilicio ( $\text{H}_2\text{SiF}_6$ )

Se produce una solución de fluosilicato de plomo ( $\text{PbSiF}_6$ ) a partir del uso de agua oxigenada ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) o dióxido de plomo ( $\text{PbO}_2$ ) y ácido fluosilícico ( $\text{H}_2\text{SiF}_6$  reutilizado), a 95 °C, y un residuo rico en  $\text{S}^0$ ; este producto es sometido posteriormente a electrólisis a 35°C para obtener un 99% de metal de Pb y  $\text{H}_2\text{SiF}_6$ . Después, se recurre a una extracción de  $\text{S}^0$  dejando un residuo de minerales de Cu y Ag, entre otros metales (Wang y Fang, 2003). La reacción es la siguiente:



En la separación sólido-líquido se obtienen el  $\text{PbSiF}_6$  así como el residuo rico en  $\text{S}^0$ . De ahí se efectúa la electrólisis de la solución de  $\text{PbSiF}_6$  a  $35\text{ }^\circ\text{C}$ , para producir el Pb metálico y el  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  (Balaz, 1996):



El  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  es recirculado para la lixiviación posterior del PbS y el azufre se recupera del residuo mediante el método de extracción de solventes (Lee, 1986).

Esta solución presenta como desventaja la muy baja solubilidad de plomo, además del hecho de ser altamente corrosiva. Asimismo, el Fluosilicato es propenso a hidrólisis para liberar fluoruro, resultando en reprecipitación fluoruro de plomo y disminución de recuperación de plomo (Krstev y Col., 2000).

### **2.1.3.3. Tetrafluoroborato ( $\text{BF}_4$ )**

Otro sistema similar es el tratamiento que utiliza tetrafluoroborato como complejante, resultante de los procesos de electro-extracción de metales como el Cu y el Pb que comprenden una etapa de lixiviación con ácido fluobórico, con el fin de reciclarlo, una vez desprovisto de impurezas de metales tales como Fe, Zn, Ca, Mg y Cd.

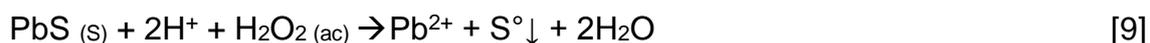
En el proceso se pone la galena en contacto con una solución que contiene ácido fluobórico y ion férrico (Engitec Technologies, 2015).



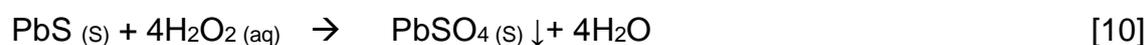
El azufre de la galena se oxida a azufre elemental mientras que el plomo se disuelve como fluoborato de plomo. Esta lixiviación es algo selectiva para el Plomo y los metales más nobles se mantienen en el residuo de lixiviación. No obstante, igual que en el caso anterior el plomo es poco soluble a bajas temperaturas y la presencia del redox par  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  perjudica a la etapa de recuperación del Plomo (Cole, 1985).

#### 2.1.3.4. Citrato de Sodio y Peróxido de Hidrogeno

El ion citrato se ha empleado para disolver el plomo de las fases oxidadas y el peróxido de hidrogeno (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) como oxidante para las fases metálicas y el sulfuro. La galena puede ser oxidada por el peróxido de hidrógeno de acuerdo con la siguiente reacción (Taylor y Col., 2013):

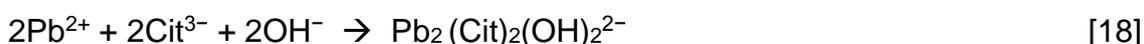
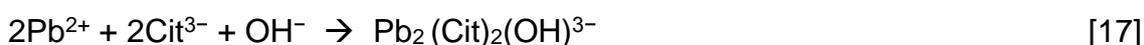


Cuando hay un exceso de oxidante (elevados potenciales redox), se puede oxidar el ion sulfuro hasta sulfato, causando la precipitación del plomo como anglesita (Zarate y Col., 2010):



Se ha encontrado que se puede disminuir la precipitación del plomo por el ion sulfato, complejando el ion plomo con ácidos carboxílicos de corta cadena, específicamente el ion citrato. De esta manera se puede aumentar la solubilidad de Pb<sup>2+</sup> y lograr su extracción, aún en la presencia de sulfatos proveniente de la misma galena u otras fases contenidas en el mineral.

El ion citrato ha sido empleado para disolver el plomo en fases oxidadas. En soluciones concentradas de citrato, existen varios complejos solubles de plomo (NIST, 2008):



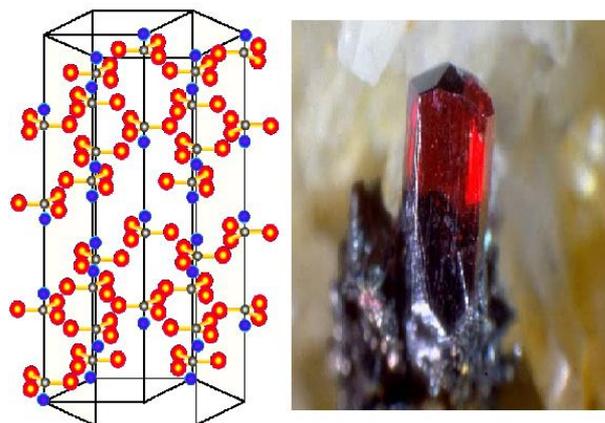
Donde Cit<sup>3-</sup> = C<sub>6</sub>O<sub>7</sub>H<sub>5</sub><sup>3-</sup> = Ion Citrato

Este sistema resulta ser muy selectivo para el plomo. Cuando en el mineral se encuentran presentes la pirita y la esfalerita, éstas al realizar la lixiviación de galena, permanecen intactas. Además, esta lixiviación se realiza a temperatura ambiente lo que permite el ahorro de energía (Zarate y Col., 2010).

Los resultados que se han obtenido muestran que la concentración de peróxido juega un papel importante en la lixiviación de galena. Con cinco veces la cantidad estequiométrica necesaria para oxidar el ion sulfuro asociado con el plomo para elemental, es posible extraer 100% del Pb en la solución, independiente de la relación de sólido a líquido, hasta que se alcanza el límite de solubilidad (Zarate y Lapidus, 2014). Para el presente trabajo se utilizará este sistema de oxidante ( $H_2O_2$ ) y complejante (citrato).

#### 2.1.4. Pirargirita

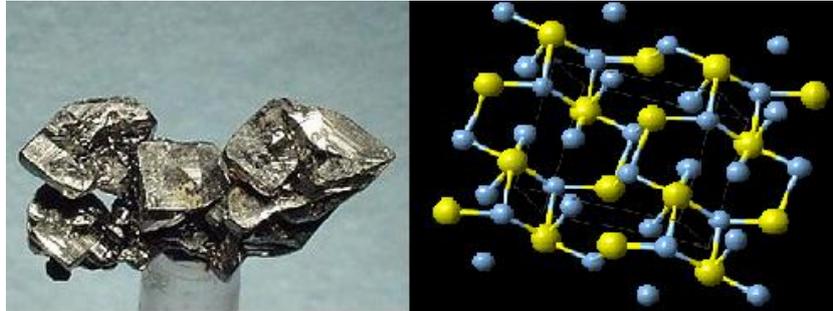
La pirargirita  $Ag_3SbS_3$  forma parte de la familia de los sulfuros y es caracterizado por su color rojo oscuro. Las sulfosales pueden considerarse como sulfuros dobles ya que los semimetales como As, Sb o Bi juegan el mismo papel en la estructura como el S en el resto de sulfuros. Es translucido y tiene un brillo adamantino, fuertemente metálico. Se forma a bajas temperaturas en los filones de Plata. La pirargirita constituye una de las principales menas de plata. Su contenido en Plata puede suponer aproximadamente el 60% de su peso (Cornelis y Col., 1997).



**Figura 4.** Estructura de la Pirargirita (Korbel y Novak, 2004; SERC, 2015).

### 2.1.5. Acantita

La acantita  $\text{Ag}_2\text{S}$  es la modificación a baja temperatura del sulfuro de plata. Todos los especímenes de sulfuro de plata naturales a temperatura ambiente son acantita. A presión atmosférica la argentita pura es estable por debajo de  $177^\circ\text{C}$  (Cornelis y Col., 1997).



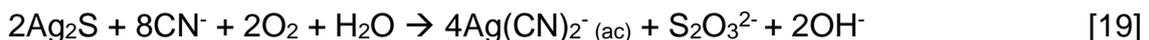
**Figura 5.** Estructura de la Acantita (Korbel y Novak, 2004; SERC, 2015).

La mayoría de la plata en la actualidad se obtiene de concentrados de Pb-Zn y es extraída por métodos pirometalúrgicos o por cianuración. Sin embargo, se requiere un potencial alto de oxidación para atacar a los sulfuros minerales, favoreciendo la formación de ion sulfato, el cual precipita a los iones de plata (Zarate, 2010).

### 2.1.6. Extracción de las diferentes fases refractarias de la Plata

#### 2.1.6.1. Cianuración

La cianuración ha sido el método estándar en la recuperación de metales preciosos. Las reacciones generales que se presentan en la recuperación de plata y esta última en forma de sulfuro, son las siguientes (Habashi, 1967; Luna y Lapidus, 2000):



Debido a su alto grado de complejación con la plata, el ión cianuro es muy eficiente en la extracción de este metal. Las condiciones de operación establecen que la solución lixivante deberá mantenerse a un valor de pH alrededor de 10,

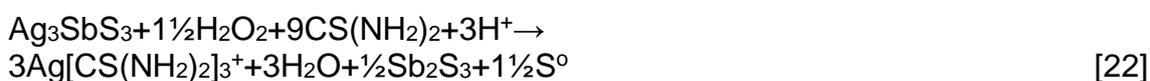
con adiciones de cal o sosa, con el objeto de evitar la formación de ácido cianhídrico (HCN). La lixiviación se efectúa de 24 a 72 horas a temperatura ambiente (Smith y Martell, 1976).

Este proceso tiene inconvenientes importantes como lo es la baja velocidad de lixiviación, debido a las mismas condiciones de operación dictadas por la toxicidad del cianuro, en las cuales no es posible utilizar agentes oxidantes más fuertes como el  $\text{Fe}^{3+}$ . Además, el oxígeno no tiene la capacidad necesaria para atacar la estructura cristalina que tiene la plata en los minerales refractarios, por lo que la cianuración resulta incosteable para el uso directo con minerales de este tipo. También en minerales con elevados porcentajes de óxidos y carbonatos, la cianuración tiene poca eficiencia al descomponerse el ion cianuro en presencia de éstos. La elevada toxicidad del cianuro ocasiona problemas operacionales, con severas restricciones ambientales y elevados costos en el tratamiento de la solución lixivante para la descarga de desechos al ambiente (Charley, 1983).

#### **2.1.6.2. Solución de Tiourea**

La Tiourea es un agente ligante selectivo del oro y la plata. Este proceso disminuye los productos contaminantes debido a que la tiourea es un compuesto orgánico totalmente degradable, se puede re-utilizar y se puede emplear agentes oxidantes más fuertes debido a que se trabaja a pH ácidos. Sin embargo, la principal desventaja radica en la degradación irreversible (alto consumo de materia prima). También, debido a las limitaciones de solubilidad de los metales preciosos, es necesario emplear una cantidad elevada de solución. Se puede disminuir la tasa de degradación, no rebasando el nivel del ácido del medio más allá de un  $\text{pH} = 1$ , o bien agregando agentes reductores como el  $\text{SO}_2$  (Piper y

Hendrix, 1981; Bilston y col., 1984; Gabra, 1984; Nomvalo, 1986; Sandberg y Huiatt, 1986; Maldonado y Lapidus, 1991; Antonijevic 2004). Se han obtenido niveles elevados de extracción de metales preciosos por soluciones de tiourea, utilizando los diferentes agentes oxidantes. La plata normalmente se encuentra dispersa como sulfuros de plata (acantita y pirargirita) y se lixivia en presencia de tiourea y peróxido de hidrógeno. De acuerdo con las siguientes ecuaciones (Castillo, 2014):

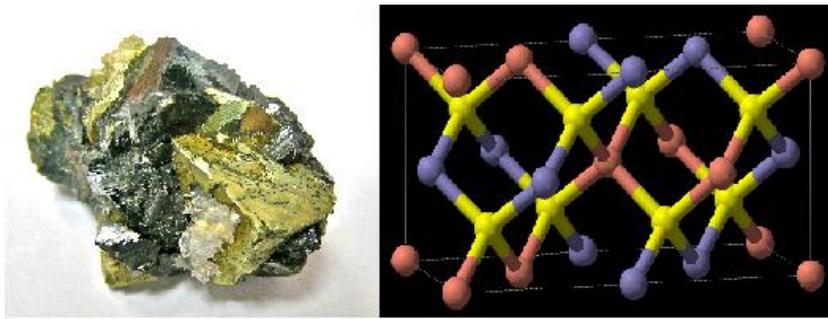


El consumo de tiourea por complejacion con los metales cianicidos es bajo, comparado con el propio cianuro. Por esta razón, cabe la posibilidad de recircular y regenerar la solución lixivante, ya que los otros metales, productos de las reacciones secundarias, no la contaminan (Castillo, 2014). Las soluciones de tiourea presentan menos toxicidad que el cianuro ocasionando problemas mínimos de desecho y/o manejo (Zarate y Col., 2010). Por lo anterior, en este trabajo se empleará la tiourea para la extracción de los metales preciosos, sobretodo la plata.

### **2.1.7. Calcopirita**

La calcopirita es el mineral de cobre más abundante en la corteza terrestre y ampliamente distribuido, con un estimado del 70 % del total de los recursos minerales del cobre. El resto son minerales de cobre con diferentes composiciones. Se compone de sulfuro de cobre-hierro ( $\text{CuFeS}_2$ ) que cristaliza en el sistema tetragonal. Tiene brillo metálico, su color es amarillo latón y con

frecuencia está empañado o con irisaciones. Se encuentra, en general, en vetas metálicas o en rocas más antiguas, muchas veces con pirita o sulfuro de hierro (Cornelis y Col., 1997).



**Figura 6.** Estructura de la Calcopirita (Korbel y Novak, 2004; SERC, 2015).

#### **2.1.8. Calcocita**

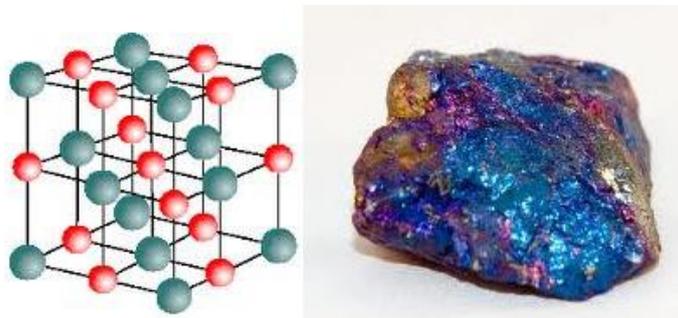
La calcocita, también denominada calcosita o calcosina  $\text{Cu}_2\text{S}$ . Es un sulfuro del cobre y forma parte de las piritas, de la clase de los minerales sulfuros. Aparece como mineral secundario en o cerca de las zonas de oxidación de los yacimientos de minerales sulfuros del cobre, formada a partir de ellos en lo que se llaman zonas de enriquecimiento supergénico (Cornelis y Col., 1997).



**Figura 7.** Estructura de la Calcocita (Korbel y Novak, 2004; SERC, 2015).

### 2.1.9. Bornita

La bornita o erubescita ( $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ ) es un mineral del grupo de los Sulfuros. Es un sulfuro de hierro y cobre, de color cobre manchado con iridiscencias púrpuras. Formándose como mineral primario de cobre en los filones pegmatíticos e hidrotermales asociados a cámaras magmáticas. También puede aparecer de forma secundaria, en las zonas de oxidación de los yacimientos asociada a la malaquita (Cornelis y Col., 1997).



**Figura 8.** Estructura de la Bornita (Korbel y Novak, 2004; SERC, 2015).

### 2.1.10. Lixiviación de concentrados con fases refractarias de Cobre

#### 2.1.10.1. Lixiviación de Calcopirita

Se han considerado el tratamiento hidrometalúrgico de calcopirita debido a la complejidad de las menas y los problemas ambientales causados por los procesos pirometalúrgicos. Sin embargo, para realizar la extracción del cobre, es necesario romper la capa pasivante formada por los productos intermedios de oxidación, lo cual obliga la utilización de temperaturas y presiones de moderadas a altas para obtener altos porcentajes de disolución (Viramontes-Gamboa y Col., 2010; Ghahremaninezhad y Col., 2010). Por lo anterior, los métodos hidrometalúrgicos no han encontrado gran aceptación.

Cabe destacar que a pesar de la presencia de Cu en los concentrados a tratar, la lixiviación de la calcopirita está fuera del alcance de este trabajo. Sin embargo

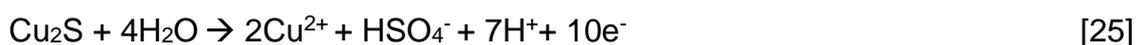
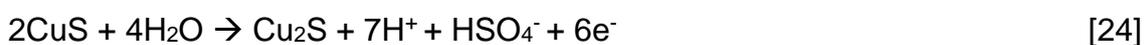
se pondrá atención a las extracciones de Cu que resulten en el proceso por la presencia de otras fases mineralógicas del cobre menos refractarias.

#### **2.1.10.2. Lixiviación de Calcocita y bornita con soluciones ácidas de sulfato férrico**

La disolución química directa no ocurre fácilmente y usualmente se practica la lixiviación oxidativa con una solución acida conteniendo sales de fierro (III) y/o algún otro agente oxidante (Fuentes, 2009). El cobre exhibe dos estados de oxidación, los cuales dan como resultado en la formación de Cu<sub>2</sub>S (calcocita) y CuS (covelita), así como sus óxidos CuO y Cu<sub>2</sub>O. La disolución anódica del CuS produce azufre elemental e iones de Cu<sup>2+</sup> (Viñals, 2009):



En tanto a pH bajos la reacción probable puede llegar hasta la formación de sulfato:



Su lixiviación depende de un gran número de factores, tales como el tamaño de la partícula, concentración del ácido y oxidante, temperatura, tiempo de contacto, etc.

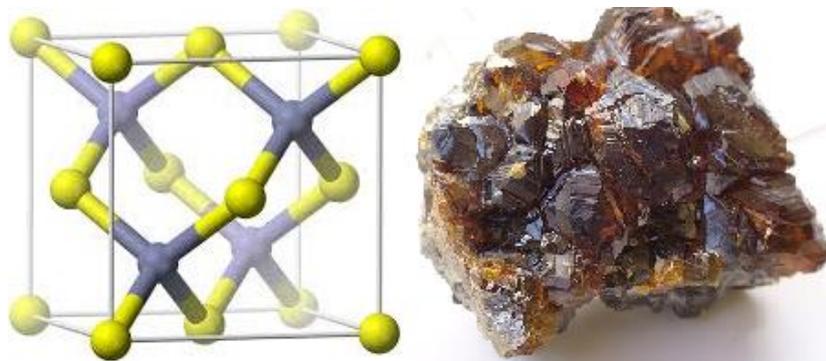
Prácticamente todo el cobre de la bornita se puede disolver mediante la lixiviación con ácido sulfúrico caliente más el sulfato férrico (Viñals, 2009).



### 2.1.11. Esfalerita

La esfalerita es un mineral compuesto por sulfuro de zinc (ZnS) que anteriormente era conocida como blenda de cinc o blenda acaramelada. Es un mineral semiduro y pesado, perfectamente exfoliable y de fractura irregular a concoidea. Su color es variable según la especie, esto es, desde tonalidades amarillo-verdosas hasta pardo-rojizas pero con un denominador común, su ennegrecimiento en función de la proporción de hierro (sobretudo), manganeso o cadmio que contenga.

La esfalerita (ZnS) es un mineral muy común, de origen hidrotermal de media temperatura, asociada la galena, pirita, marcasita, pirrorita, magnetita y a otros minerales como calcita, barita y fluorita. Se utiliza para galvanizar el hierro o para la fabricación del latón si el zinc se alea con el cobre (Cornelis y Col., 1997).



**Figura 9.** Estructura de la Esfalerita (Korbel y Novak, 2004; SERC, 2015).

#### 2.1.11.1. Extracción industrial del Zinc

Industrialmente para la extracción de Zinc, se tuesta la esfalerita en aire para eliminar el azufre y convertirlo en ZnO que es más reactivo. De esta manera, será más fácil de obtener el metal de zinc:

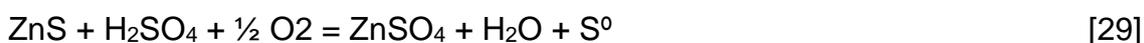


Después el óxido de zinc se mezcla con coque triturado de carbono y se calienta a 1673°K en retortas de arcilla de fuego, hasta que el ZnO se reduce al zinc metálico.



El metal se destila y condensa, dejando atrás Cd, Pb y Fe como impurezas. El metal crudo se llama spelter. Este metal puede ser purificado, ya sea por electrólisis o por destilación fraccionada (Humbert, 1983).

El proceso de lixiviación a presión de Zn fue aplicado por primera vez en 1981 por la empresa Cominco en Trail, Canada. En este proceso, el sulfuro de zinc se oxida a presión de oxígeno de 1200 Kpa (a 150°C) suspendido en una solución de ácido sulfúrico dentro de una autoclave para producir directamente solución de ZnSO<sub>4</sub>, el azufre se precipita en forma elemental según la siguiente reacción:

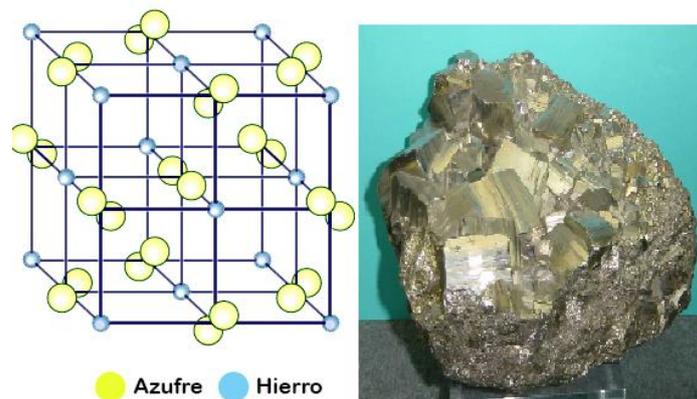


Los factores que determinan la condición del proceso son: el tamaño de partícula, la mineralogía, la actividad en superficie, la acidez, el tiempo de reacción, la temperatura y las sobrepresiones de O<sub>2</sub>. La solución producida de ZnSO<sub>4</sub> es factible para la extracción convencional electrolítica de Zn metálico. Después de la lixiviación la pulpa de la autoclave se introduce en tanques a baja presión, ocurre una separación repentina del vapor, que se utiliza para precalentar la pulpa de alimentación; la disminución de presión también permite la filtración a presión ambiente. En este sistema la economía de calor se maximiza (García, 1989). Desafortunadamente, este proceso requiere una infraestructura muy sofisticada para operar a dichas condiciones. Actualmente

no existe una propuesta para la lixiviación de zinc a baja temperaturas (o ambiente).

### 2.1.12. Pirita

La Pirita ( $\text{FeS}_2$ ) se presenta en gran cantidad en ambientes muy variados siendo el mineral más frecuente de los sulfuros. Se encuentra la Pirita en yacimientos con presencia de rocas sedimentarias, volcánicas y metamórficas, como mineral accesorio en rocas ígneas, en filones hidrotermales de contacto, en depósitos de metamorfismo de contacto, en pizarras con hábito cubico muy bien formado y también podemos encontrar fósiles con recubrimientos de pirita como los amonites piritizados (Cornelis y Col., 1997).

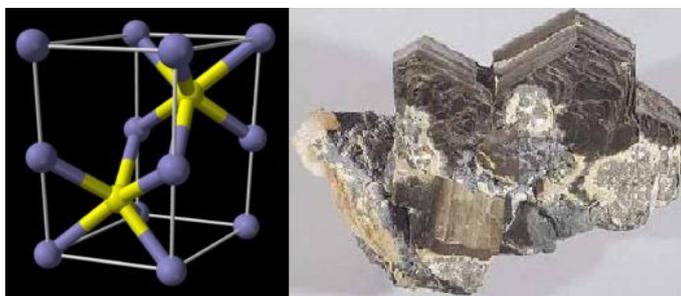


**Figura 10.** Estructura de la Pirita (Korbel y Novak, 2004; SERC, 2015).

### 2.1.13. Pirrotita

La pirrotina o pirrotita ( $\text{FeS}$ ) es un mineral del grupo II (sulfuros), según la clasificación de Strunz, poco frecuente cuya composición es sulfuro de hierro (II) no estequiométrico con un contenido variable de hierro. Se encuentra junto a la pentlandita en rocas ígneas básicas, en filones y en rocas metamórficas. También se encuentra a menudo junto a la pirita, marcasita y magnetita, o presente en los meteoritos llegados a la Tierra.

La pirrotina es también llamada pirita magnética porque su color es similar a la pirita y es débilmente magnética. El magnetismo se disminuye cuando disminuye el contenido de hierro (Cornelis y Col., 1997).



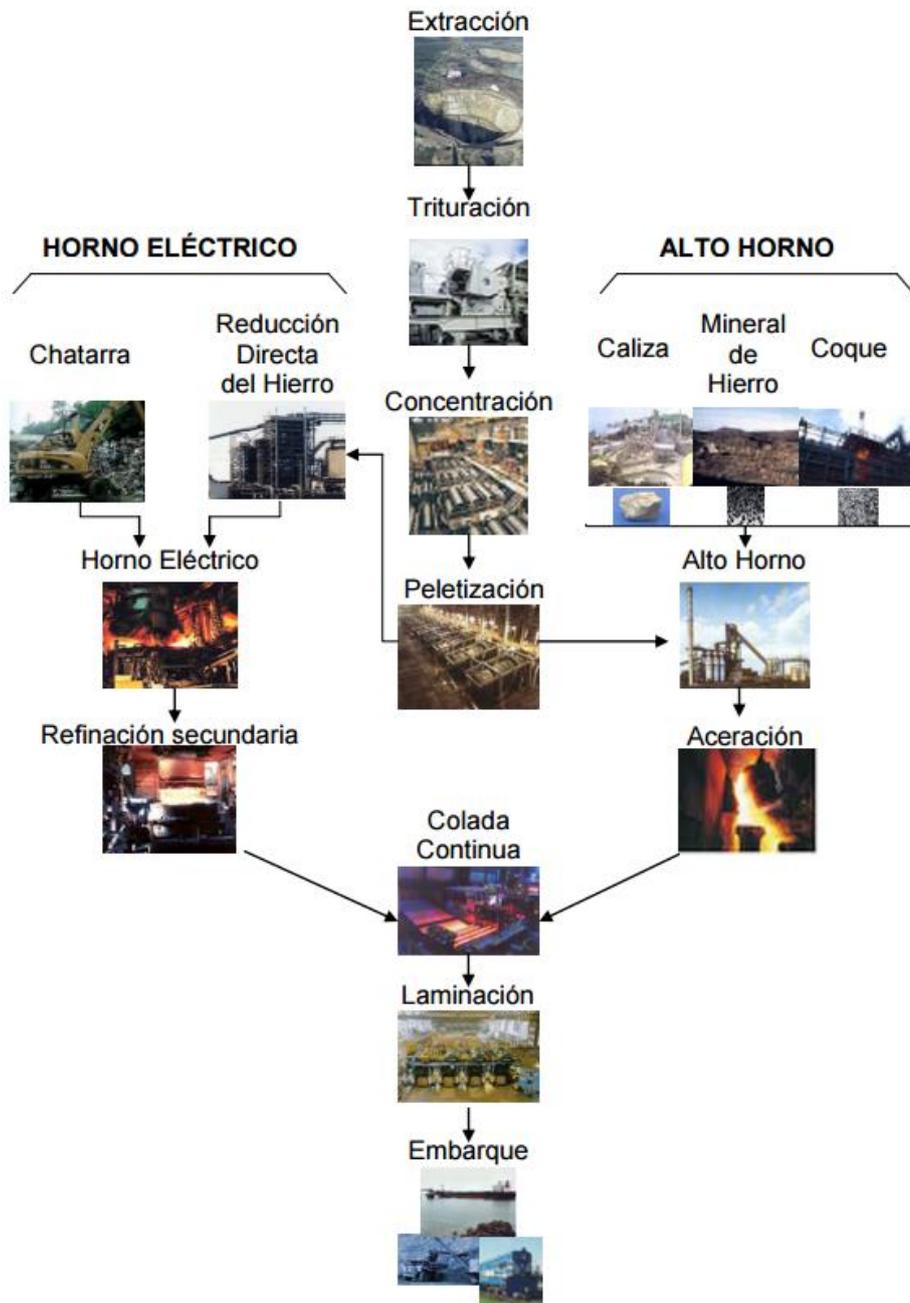
**Figura 11.** Estructura de la Pirrotita (Korbel y Novak, 2004; SERC, 2015).

### **2.1.13.1. Extracción Industrial del hierro**

Ahora bien hablando del metal, el hierro es un elemento que se caracteriza por ser magnético, al calentarse pierde su magnetismo; es blando, con brillo metálico y de color gris acerado a negro; su punto de fusión es de  $1536^{\circ}\text{C}$ , el de ebullición de  $2740^{\circ}\text{C}$  y tiene una densidad de  $7.8 \text{ gr/mL}$ . En estado puro es muy reactivo químicamente y se corroe en condiciones de aire húmedo o a temperaturas elevadas. Por lo cual su extracción resulta costosa comparada con los metales preciosos (S.E., 2015). Como se muestra en la Figura 12, existen dos procesos para la obtención de hierro: el de Alto Horno y el de Horno Eléctrico. En el caso del proceso por alto horno se alcanza un 66% de extracción de Fe con una temperatura de  $2200^{\circ}\text{C}$ , el de horno eléctrico son resultados similares de 70% de Fe con una temperatura de  $1650^{\circ}\text{C}$ . Como se observa las vías obtención necesitan temperaturas elevadas, lo que genera complicaciones como liberación de gases tóxicos a la atmosfera como  $\text{SO}_2$  y  $\text{CO}$  (SE, 2015).

Desafortunadamente, por el contenido elevado de azufre, la pirita no puede considerarse como materia prima para la producción de hierro o aceros.

Consecuentemente, la pirita en si tiene poco valor. Dentro de los procesos hidrometalúrgicos debe mantenerse como un inerte.



**Figura 12.** Extracción industrial del Fe. (S.E., 2015).

### **3. Objetivo General**

#### **3.1. Objetivo General**

Implementar a nivel laboratorio esquemas generales de lixiviación selectiva por etapas para extraer metales base y preciosos a partir de concentrados minerales sulfurados complejos (multimetálicos).

#### **3.2. Objetivos Particulares**

- Determinar las fases mineralógicas presentes que contienen los metales en tres concentrados multimetálicos y la refractariedad de cada una a la lixiviación.
- Analizar termodinámicamente los medios lixiviantes en cada etapa y seleccionar condiciones de operación adecuadas para cada fase mineral específica.
- Cuantificar y maximizar la extracción del metal de interés en cada etapa, variando los parámetros de la solución.
- Estudiar la integración de las diferentes etapas que fomente la máxima selectividad y operatividad del proceso global.

## 4. Métodos Experimentales

### 4.1. Minerales

Se utilizaron tres diferentes tipos de minerales para realizar las extracciones de los metales (Pb, Ag, Cu, Zn, Fe).

- Concentrado Fresnillo Pb-Zn, proporcionado por Industrias Peñoles S.A., de la Compañía Fresnillo, localizada en el Estado de Zacatecas.
- Concentrado Pb-Cu, suministrado anónimamente.
- Concentrado Cu-Ag, aportación anónima.

### 4.2. Análisis inicial cuantitativo de los metales presentes

Para conocer la concentración que contiene cada uno de los concentrados, se realizan dos digestiones con Ácido Nítrico y Agua Regia (200 mL), que consiste en disolver 0.1 g del concentrado, durante 3 horas aproximadamente con una temperatura de 250 – 300°C hasta tener un volumen de 50 mL. A continuación se afora con agua desionizada a 100 mL.

### 4.3. Lixiviaciones o pretratamiento para la extracción de los metales

Para cada una de las lixiviaciones o pretratamientos se utilizó 20 g del concentrado o su residuo de pretratamiento, un volumen de 1 L (excepción la extracción de Cu), todos los reactivos fueron de grado analítico, además estos usaron agua desionizada ( $1 \times 10^{18}$  MΩcm). El orden que se tomó para realizar las extracciones se muestra en la Figura 13 y los sistemas empleados para los pretratamientos y lixiviaciones se muestran en la Figura 14 y 15.



**Figura 13.** Esquema del orden en que se realizaron las extracciones.

#### 4.3.1. Extracción de Pb

Esta etapa consistió en contactar el concentrado (20 g/L) con una solución de 0.2 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y 1 M citrato de sodio (**Cit**, Na<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>) a pH 6 por 8 horas, bajo una agitación mecánica constante de 700 rpm a la temperatura ambiental.

#### 4.3.2. Extracción de Ag

La lixiviación de plata se realizó con un concentrado de 20 g/L en una solución acuosa de 0.2 M tiourea y 0.05 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a un pH 2 y duró un total de ocho horas con agitación mecánica constante de 700 rpm.

#### 4.3.3. Extracción de Zn

La extracción consistió en poner en contacto el mineral o residuo en seis diferentes soluciones (20 g/L), durante 26 horas con una agitación mecánica constante de 700 rpm:

- a) 1M NaNO<sub>3</sub> (sin ajuste de pH).
- b) 0.2 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 1M NaNO<sub>3</sub> (sin ajuste de pH).
- c) 1M NaNO<sub>3</sub> y 50 mg O<sub>3</sub> /min (sin ajuste de pH).
- d) 30% Trietanolamida, 70% H<sub>2</sub>O, 1 M NaNO<sub>3</sub>, pH 7 ajustado con ácido nítrico.
- e) 30% Etilenglicol, 70% H<sub>2</sub>O, 1 M NaNO<sub>3</sub>, pH 7 ajustado con ácido nítrico.
- f) 30% Trietanolamida, 70% H<sub>2</sub>O, 0.1 M Cisteína.



**Figura 14.** Sistema utilizado para las extracciones de Pb, Ag y Zn (a,b,d,e,f).



**Figura 15.** Sistema utilizado para las extracciones con Ozono

#### **4.4. Análisis mineralógico y químico**

Se realizó un análisis de difracción rayos X a los residuos sólidos obtenidos de las extracciones para conocer las fases mineralógicas presentes (Difractómetro de Rayos X, marca, Bruker, D8 Advance).

Para las soluciones obtenidas por muestreo se empleó la espectrometría de absorción atómica (EEA, Marca Varian Modelo Spectr AA-20), para cuantificar el porcentaje de cada uno de los metales.

## 5. Resultados y discusión

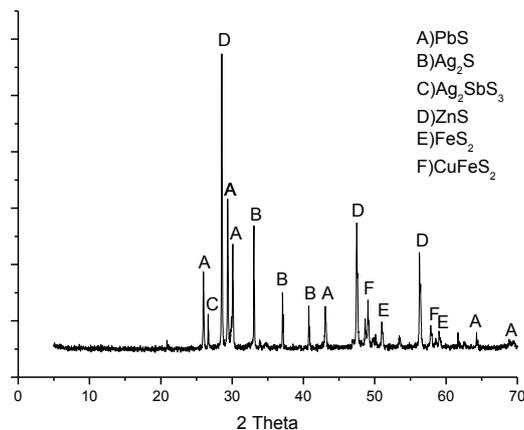
### 5.1. Concentrado Fresnillo Pb-Zn (F-Pb)

#### 5.1.1. Extracción Pb y Ag

Al concentrado Pb-Zn (Fresnillo) se le determinó el contenido de metales presentes, la cual se muestra en la Tabla 1. El difractograma por rayos X, mostrado en la Figura 16, indica que las fases mineralógicas principales son galena (PbS), acantita (Ag<sub>2</sub>S), pirargirita (AgSbS<sub>3</sub>), esfalerita (ZnS), pirita (FeS<sub>2</sub>) y calcopirita (CuFeS<sub>2</sub>). De estudios anteriores (datos no mostrados aquí) se sabe que la plata también se encuentra minoritariamente en fases refractarias como la freibergita, entre otras. Aunque no se puede detectar por este método, su presencia marca una dificultad adicional para la extracción de la plata.

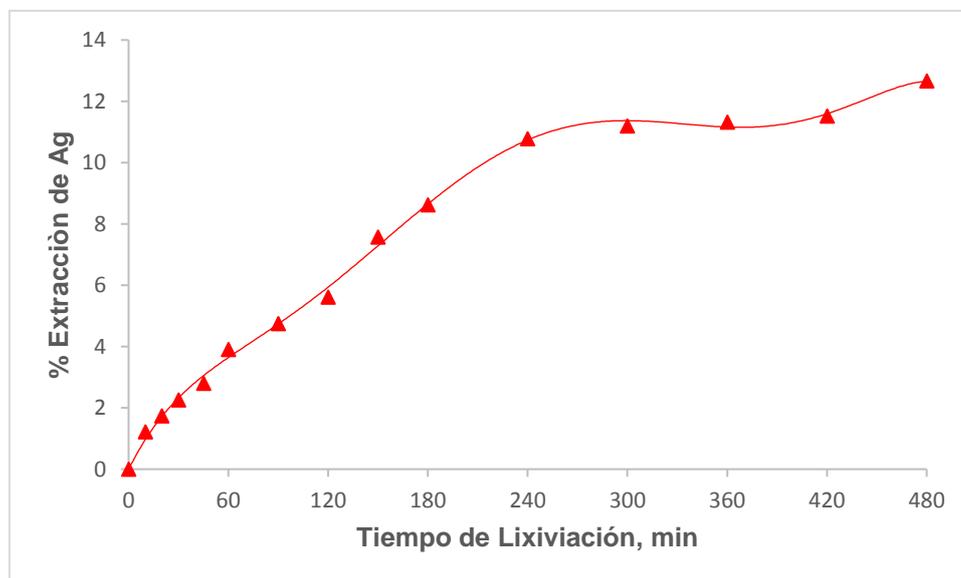
**Tabla 1.** Composición de los principales metales en el concentrado sin tratar.

Metal	% Peso	Fases
Pb	33.9	Galena
Zn	20.1	Esfalerita
Fe	9.4	Pirita
Ag	1.9	Acantita y Pirargirita
Cu	1.1	Calcopirita



**Figura 16.** Difractograma de concentrado Pb-Zn Fresnillo, sin tratar.

Se sujetó el concentrado a la lixiviación con la solución de tiourea, cuyo comportamiento con tiempo se muestra en la Figura 17. Como se puede observar, la extracción de plata es sumamente baja, obteniendo menos del 12% después de 5 horas. Además, la conversión parece haber alcanzado un límite.

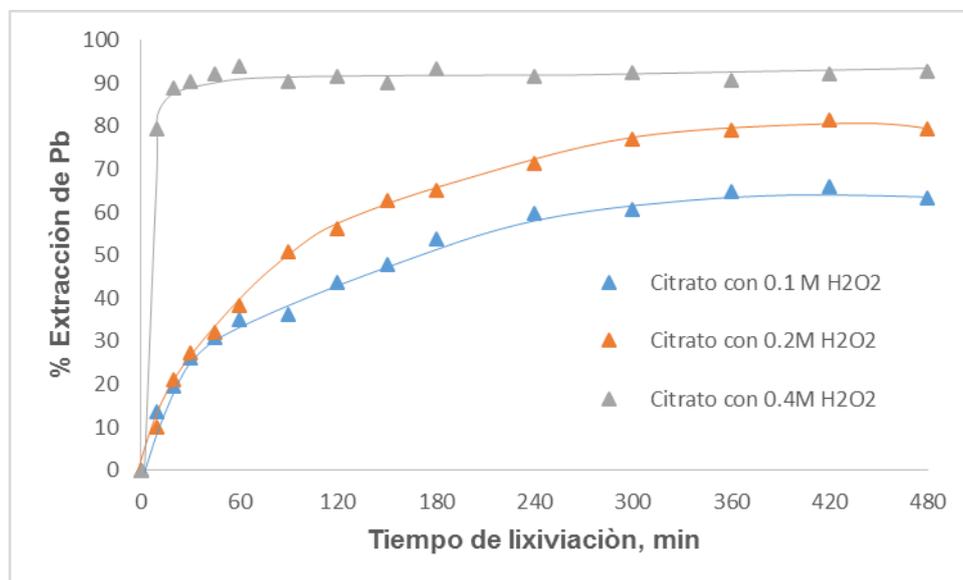


**Figura 17.** Extracción de plata a partir del concentrado F-Pb sin tratar. Condiciones: 20 gr del concentrado en una solución de 0.2 M Tiourea y 0.05 M  $H_2O_2$ , durante 8 horas.

Dado que la galena está asociada con fases de plata, se aplicó un pretratamiento selectivo para extraer el plomo, con la intención de liberar ó desencapsular la fases de plata. Por esta razón se realizó un experimento en donde se llevó a cabo la extracción del plomo primero, previo a la lixiviación con tiourea.

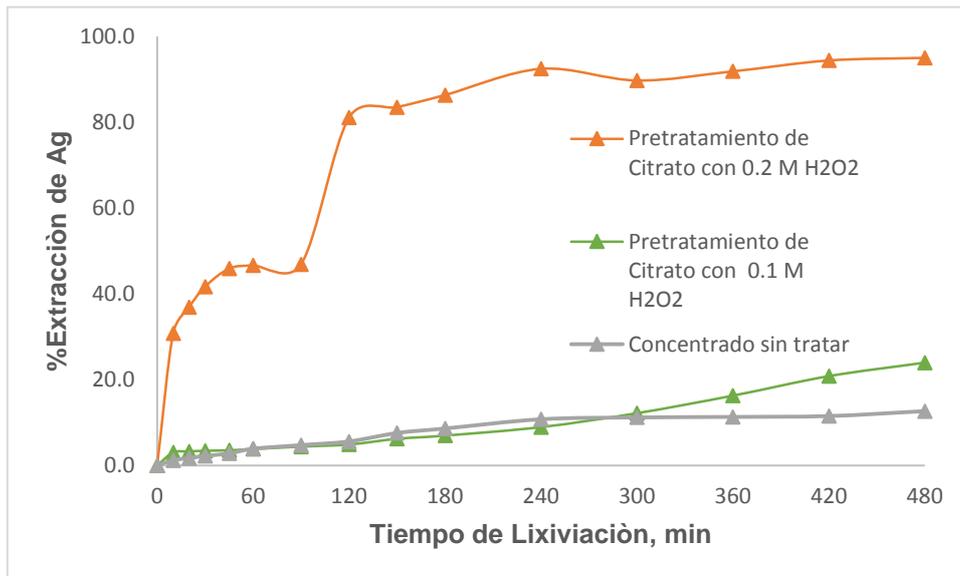
Se sujetó el concentrado de Pb-Zn (Fresnillo) a pretratamientos para la extracción de Pb a diferentes concentraciones de peróxido (0.1M, 0.2M y 0.4M). Como lo muestra la Figura 18, se observa que las tres concentraciones del oxidante resultaron en diferentes comportamientos. La máxima extracción se alcanzó con 0.4 M de  $H_2O_2$ , en menos de una hora. Cabe destacar que la mayoría de la galena se oxida en los primeros 10 minutos. Esta concentración de peróxido corresponde a tres veces la cantidad estequiométricamente necesaria, de acuerdo a la reacción [9], para convertir toda la galena a sulfato de plomo. Sin embargo, el empleo de elevadas concentraciones de peróxido encarecería el proceso al grado de no resultar costeable. Por otro lado, para el caso de 0.1 M  $H_2O_2$  correspondiente a 75% de la cantidad estequiométricamente necesaria, la extracción de plomo fue muy pobre, además con una cinética lenta hacia el final

del proceso (63% extracción). Se puede concluir que la oxidación de galena a este valor de pH requiere de un potencial en la solución suficientemente alto para convertirla hasta sulfato. El caso de 0.2 M  $H_2O_2$ , resulta ser la propuesta más factible, la cual muestra la extracción del 80% del metal, aunque sea tardada.



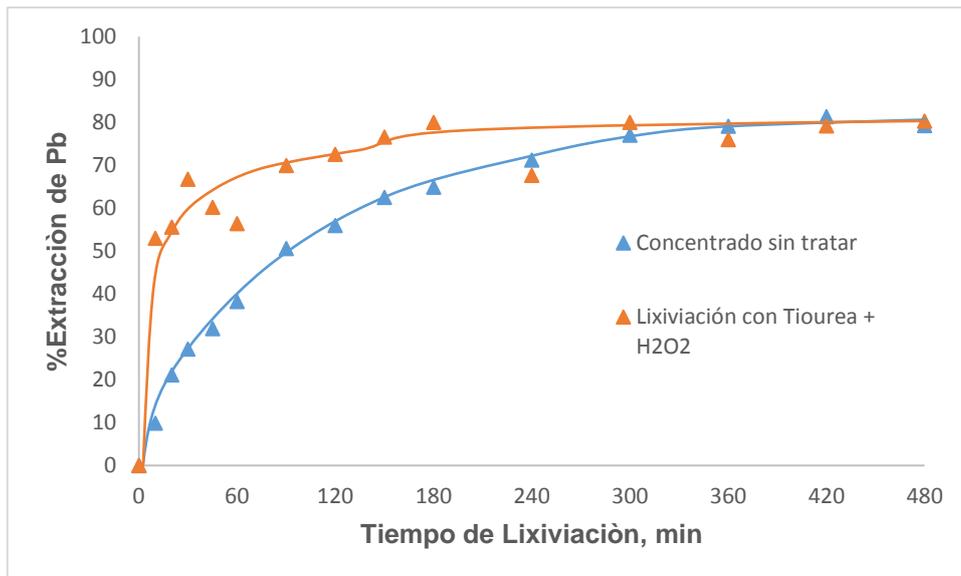
**Figura 18.** Extracción de Pb con diferentes concentraciones de  $H_2O_2$ . Condiciones: 20 g de concentrado en una solución de 1 M Citrato (Cit), utilizando 0.1, 0.2 y 0.4 M  $H_2O_2$ .

Cuando se lixivia el residuo del pretratamiento (del 0.1 M y 0.2M  $H_2O_2$ ) con la solución de tiourea, se obtiene una extracción de plata muy superior. En la Figura 19 se comparan las disoluciones de la plata con y sin el pretratamiento, en donde se nota no solo un incremento en la extracción, sino posiblemente las características de lixiviación de sus diferentes fases, de acuerdo con su refractariedad. Por el contrario, en el pretratamiento con la concentración de 0.1 M  $H_2O_2$  se puede observar en la misma Figura 19 una extracción de plata muy baja de 24%, debido a que evidentemente no se logró liberar las fases de la plata a pesar de haber removido el 60% del plomo.



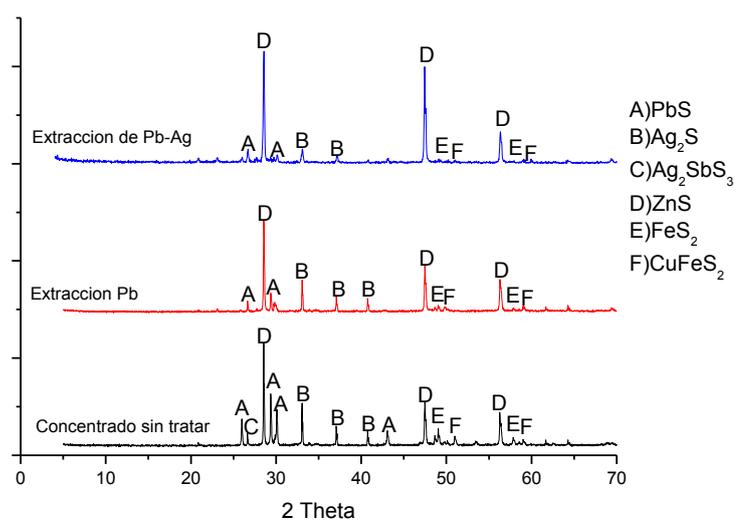
**Figura 19.** Lixiviación de plata con Tiourea de los residuos de pretratamiento a diferentes concentraciones de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Condiciones: residuos de pretratamiento en 1 L de una solución de 0.2 M Tiourea y 0.05 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Después de observar la extracción casi completa de la plata a continuación del pretratamiento con 0.2 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, surge la duda acerca de la razón de la pobre actuación de la tiourea en el concentrado sin tratar. El hecho de contener fases refractarias aparentemente no afecta tan gravemente a la lixiviación de la plata. Entonces, es probable que el peróxido esté siendo consumido por el concentrado inicial, disminuyendo la cantidad disponible para la oxidación de los sulfuros de plata. Para examinar el destino del peróxido en la lixiviación con tiourea, se hizo una prueba de extracción de plomo (con citrato) al residuo que resultó después de la lixiviación de plata con tiourea. En la Figura 20 se grafican las extracciones de plomo a partir del concentrado original y del residuo de la lixiviación con tiourea.



**Figura 20.** Comparación de las extracciones de plomo, concentrado sin tratar y con una lixiviación previa con Tiourea. Condiciones: con lixiviación previa de plata (16 g de residuo) y concentrado sin tratar (20 g de concentrado), en 1 L de una solución de 1 M Citrato y 0.2 M  $H_2O_2$ .

Se puede observar que los comportamientos de la extracción son totalmente diferentes, aunque la recuperación final del plomo es similar en los dos casos. La máxima extracción de plomo después de la lixiviación de plata se alcanzó en 180 minutos, mientras que sin ella el comportamiento era más lento. Más importante es el hecho de que más del 50% se lixivía inmediatamente, significando que la mayoría de la galena ya venía oxidada desde la lixiviación previa con tiourea. Esto tiene graves implicaciones para el proceso de lixiviación con tiourea, porque si está presente galena en el concentrado o mineral, el agente oxidante (por lo menos en el caso del peróxido) se consumiría dejando la acantita y otros sulfuros de plata sin poder reaccionar. Por lo tanto, es necesario extraer la galena y otras fases más fácilmente oxidables antes de sujetar el sólido a un proceso de lixiviación de plata con tiourea. En la comparación de los difractogramas de la Figura 21 se puede observar la disminución notoria de los picos correspondientes a la galena, además del crecimiento de los picos de esfalerita se debe a la pérdida de peso (33.5 %) por la eliminación de galena. En el caso de las fases de plata se nota la disminución después de la extracción con tiourea.

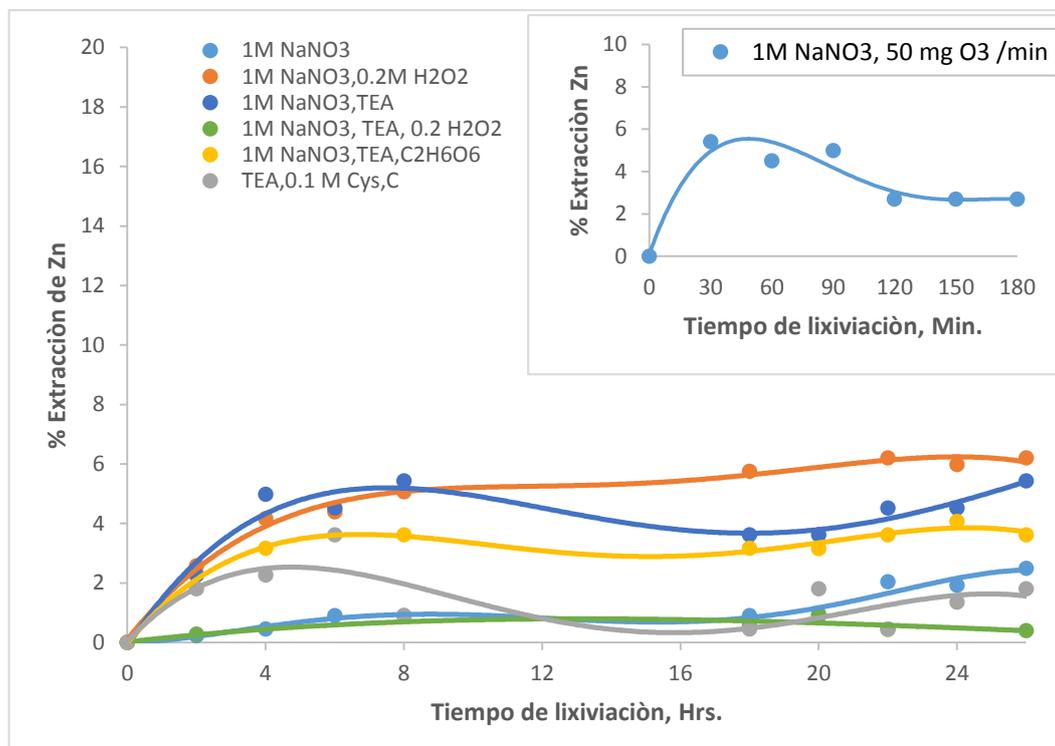


**Figura 21.** Comparación de los difractogramas de concentrado Pb-Zn sin tratar, y después de la extracción de Pb y Ag.

### 5.1.2. Extracción Zinc

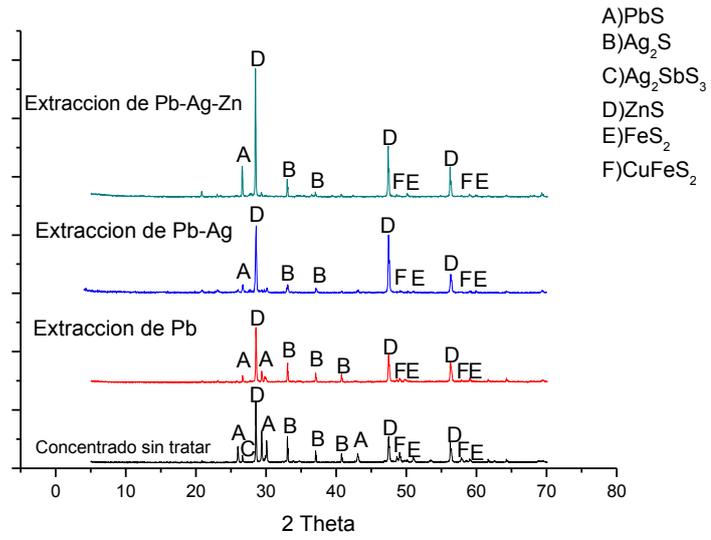
En la actualidad no existe un proceso en el cual se realice la extracción de Zn a partir de esfalerita (ZnS) a temperaturas bajas. Con el propósito de explorar posibles sistemas que promueven la lixiviación de zinc a partir de esta fase refractaria cercano a la temperatura ambiente (25°C), se examinó diferentes complejantes que tienen una fuerte atracción para el zinc. El concentrado de Pb-Zn (Fresnillo) después de la extracción de Pb y Ag, se encuentra poroso, lo cual hace ideal para la realización de esta prueba. También en los difractogramas anteriores se pudo observar que los picos de ZnS crecieron durante las dichas extracciones. Se emplearon como complejantes NaNO<sub>3</sub>, TEA, Cisteína y Etilenglicol y los oxidantes fueron H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y O<sub>3</sub>, de los cuales se realizaron 7 diferentes procesos de extracción. En las Figuras 22 se muestran las extracciones de Zn, con 2 g del residuo (extracción de Pb y Ag) en contacto con 100 mL de cada una de las soluciones. Los comportamientos resultan muy diferentes y además con mucho error debido a que las lecturas de la concentración de zinc por espectrometría de absorción atómica caen dentro del error de la técnica. A pesar de las diferencias todas las extracciones resultaron muy bajas. La mejor extracción (aproximadamente el 6%) se realizó con 1M NaNO<sub>3</sub> y 0.2M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Cabe destacar que se distingue un crecimiento en los picos

de ZnS, además de la liberación de fases de Pb y Ag. Esto podría ser generado porque dentro del Zinc que se disolvió se encontraban encapsuladas estas fases (Figura 23).



**Figura 22.** Extracción de Zinc durante 26 hrs a diferentes condiciones:

- 1M NaNO<sub>3</sub> (sin ajuste de pH)
- 1M NaNO<sub>3</sub>, 0.2 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, (sin ajuste de pH)
- 1 M NaNO<sub>3</sub>, 30% TEA, 70% H<sub>2</sub>O, pH 7 ajustado con HNO<sub>3</sub>
- 1 M NaNO<sub>3</sub>, 30% TEA, 70% H<sub>2</sub>O, 0.2 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, pH 7 ajustado con HNO<sub>3</sub>
- 1 M NaNO<sub>3</sub>, 30% Etilenglicol (EG), 70% H<sub>2</sub>O, pH 7 ajustado con HNO<sub>3</sub>.
- 30% TEA, 70% H<sub>2</sub>O, 0.1 M Cisteína.
- 1M NaNO<sub>3</sub> y 50 mg O<sub>3</sub> /min, durante 3 hrs. (sin ajuste de pH).



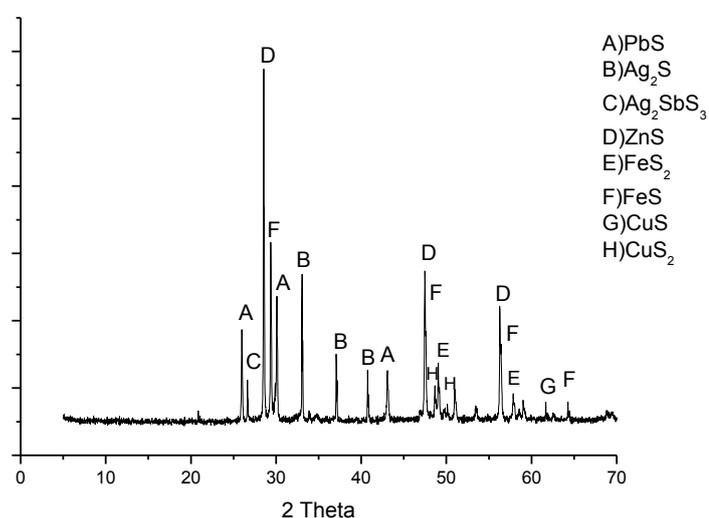
**Figura 23.** Comparación de los difractogramas de concentrado F-Pb sin tratar, extracción de Pb, Ag y Zn 1M NaNO<sub>3</sub>, 0.2 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, (sin ajuste de pH).

## 5.2. Concentrado Pb-Cu

Las fases mineralógicas de los metales presentes en este concentrado así como su % peso se muestran en la Tabla 2. Este concentrado se caracteriza por su alto porcentaje de Fe y Zn. A partir del difractograma de Rayos X (Figura 24) se observa la presencia de Galena (PbS), Acantita (Ag<sub>2</sub>S), Pirargitita (AgSbS<sub>3</sub>), Esfalerita (ZnS), Covelita (CuS), Calcocita (Cu<sub>2</sub>S), Pirrotita (FeS) y Pirita (FeS<sub>2</sub>).

**Tabla 2.** Composición de los principales metales en el concentrado sin tratar.

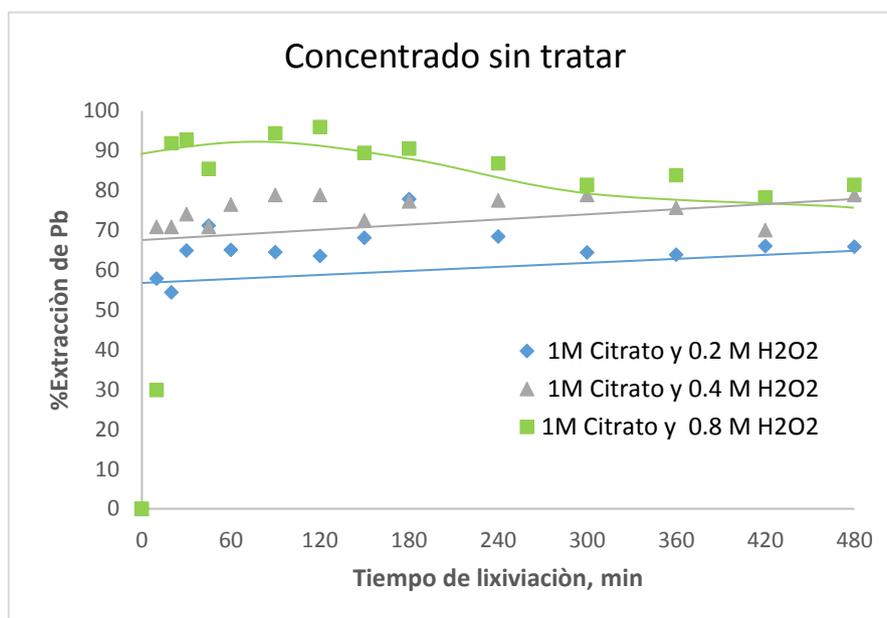
Metal	% peso	Fases
Fe	28.69	Pirita y Pirrotita
Zn	18.98	Esfalerita
Pb	9.10	Galena
Cu	7.29	Calcocita y Covelita
Ag	2.55	Acantita y Pirargitita



**Figura 24.** Difractograma de concentrado Pb-Cu, sin tratar.

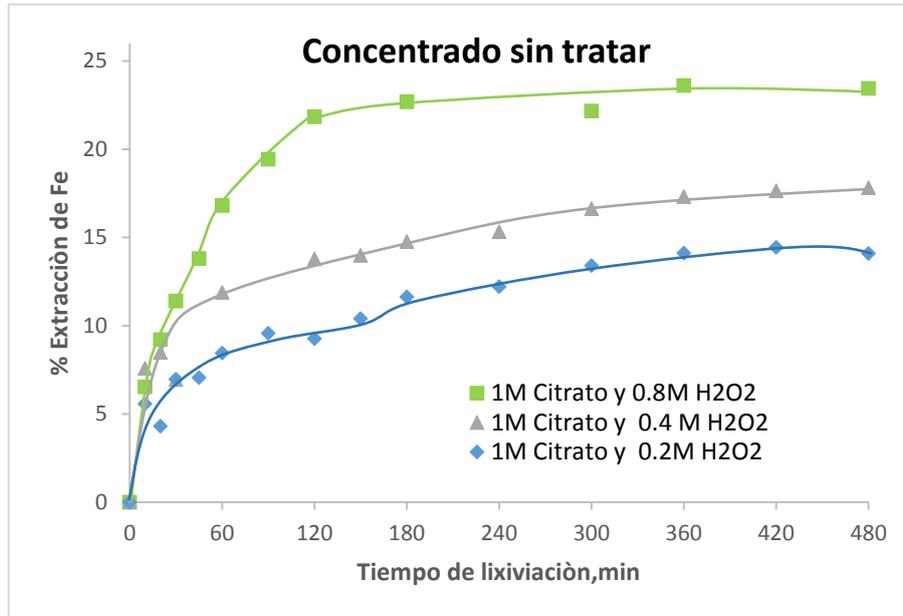
Para extraer el plomo del concentrado, se realizaron pretratamientos para la extracción de Pb a diferentes concentraciones de peróxido (0.2M, 0.4M y 0.8M)

con 1 M Citrato de Sodio. En la Figura 25 se muestra la cinética de remoción del plomo, los cuales demuestran una disolución casi instantánea. La máxima extracción se alcanzó con 0.8 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, en una hora, seguida por la extracción con 0.4M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, con una extracción de 80%. Estas concentraciones de peróxido corresponden a tres y seis veces la cantidad estequiométrica necesaria respectivamente, de acuerdo a la reacción [9], lo cual convierte toda la galena a sulfato de plomo. Sin embargo, como se había comentado anteriormente este elevado uso de concentraciones de peróxido hace poco costearable el proceso. El comportamiento que presenta la extracción con 0.2M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (misma para la lixiviación de Fresnillo), resulta factible también para este concentrado, sin embargo esta extracción solo alcanza el 68% en su máxima extracción; se espera que a esta concentración sean liberadas las fases de plata.

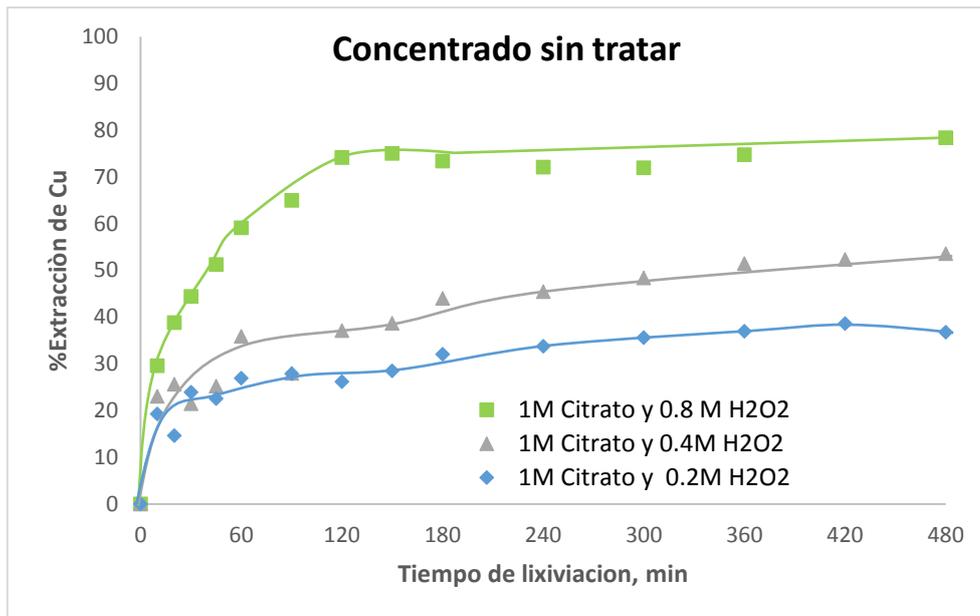


**Figura 25.** Extracción de Pb con diferentes concentraciones de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Condiciones: 20 g de concentrado en una solución de 1 M Cit, utilizando 0.2 M, 0.4 M y 0.8 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

En la Tabla 2, se muestra que este concentrado tiene mayores contenidos de Fe y Cu en comparación con el Pb; durante la lixiviación de Pb, se encontró que también se estaba realizando extracción de Fe y Cu (Figura 26 y 27). Se observa también que cuando incrementa la concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, incrementa también la extracción de Fe y Cu. Lo anterior puede explicar que la baja extracción del Pb se debió a que el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oxida a la Pirrotita y a la Calcocita. Como se muestra en las siguientes ecuaciones:

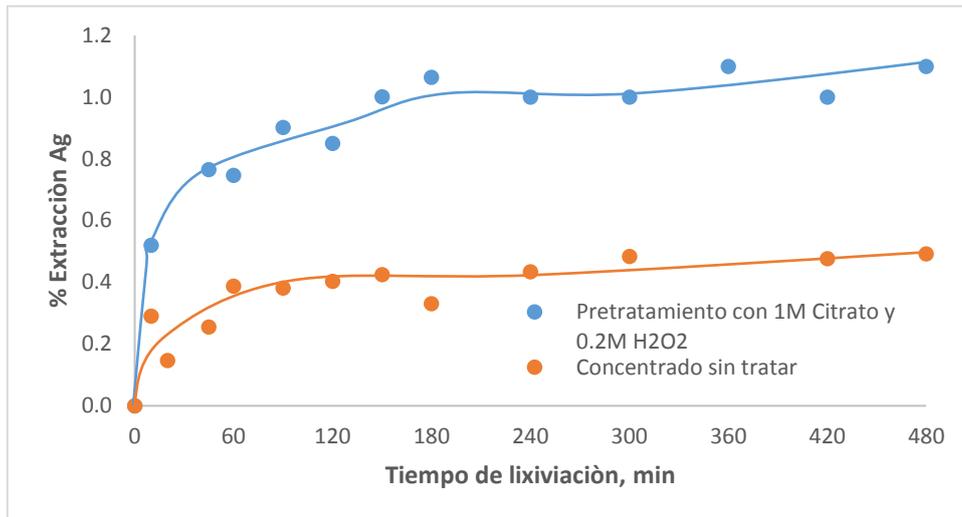


**Figura 26.** Comportamiento del Fe en la extracción de Pb con diferentes concentraciones de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Condiciones: 20 g de concentrado en una solución de 1 M Citrato, utilizando 0.2 M, 0.4 M y 0.8 M  $\text{H}_2\text{O}_2$ .



**Figura 27.** Comportamiento del Cu en la extracción de Pb con diferentes concentraciones de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Condiciones: 20 g de concentrado en una solución de 1 M Cit, utilizando 0.2 M, 0.4 M y 0.8 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

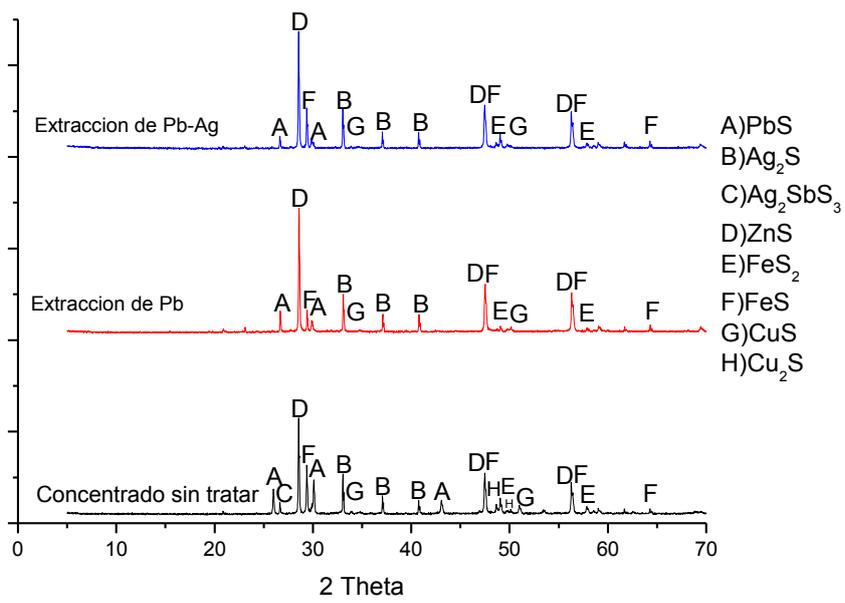
Se puso en contacto el residuo obtenido de la concentración de 0.2 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y el concentrado sin tratar, para conocer la extracción de Ag con Tiourea. En la Figura 28 se muestra la comparación de estas extracciones: las dos extracciones resultaron pobres, pudiendo atribuir esto a la extracción simultánea del Cu y Fe, lo que ocasiono que el Pb no se oxidara y no liberó las fases encapsuladas de la plata. La extracción de plata del residuo del pretratamiento con citrato, alcanzó solamente el 1.1 %, mientras que el concentrado sin tratar su extracción se mantiene en un 0.4%.



**Figura 28** .Extracción de plata a partir del concentrado sin tratar y con pretratamiento de Citrato y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Condiciones: 20 y 16.7 g del concentrado y residuo, respectivamente, en una solución de 0.2 M Tiourea y 0.05 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, durante 8 horas.

La Figura 29 muestra la difractograma del residuo después de la extracción del plomo con citrato. Se observa la poca disminución los picos correspondientes a la Galena, en cambio la disminución de FeS y Cu<sub>2</sub>S fue más notoria, lo cual se atribuía a la oxidación con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Con respecto al contacto con tiourea los picos propios de la Ag<sub>2</sub>S, no sufrieron cambios significativos debido a la baja extracción.

Se puede concluir que el pretratamiento para extraer plomo no fue de todo exitoso porque también disolvió las fases de calcocita y covelita. Por lo mismo, la lixiviación posterior de plata fue igualmente deficiente. No obstante lo anterior, la disolución de calcocita y bornita, así como la remoción de pirrotita, puede constituir un remedio interesante acondicionar concentrados que tradicionalmente son difíciles de tratar con métodos convencionales.

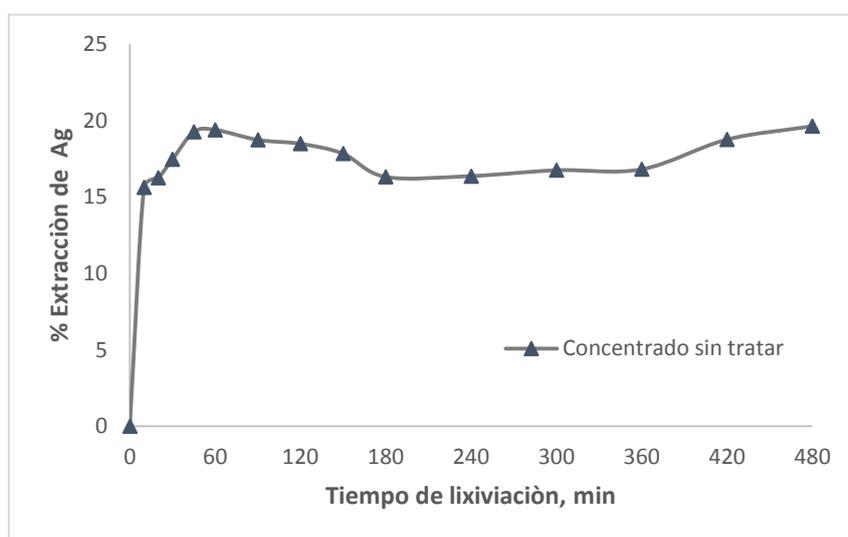


**Figura 29.** Comparación de los difractogramas de concentrado Pb-Cu sin tratar, y después de la extracción de Pb y Ag.



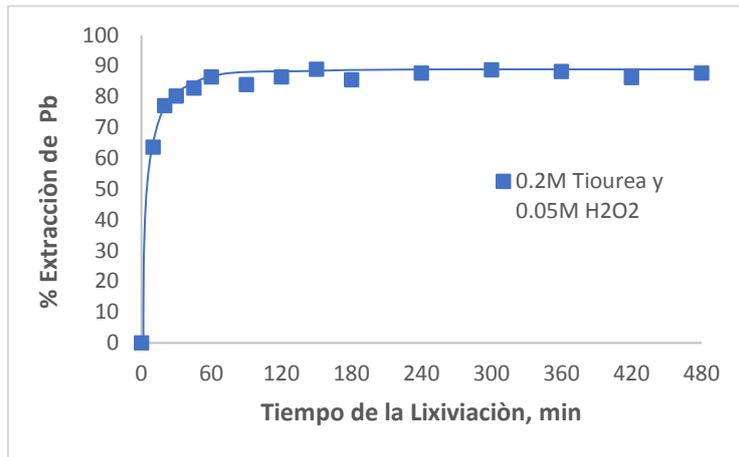
La principal característica de este concentrado como se muestra en la Tabla 3, es el alto porcentaje de sulfuro así como la presencia de Cu en sus diferentes fases mineralógicas, las cuales no estaban presentes en el concentrado F-Pb. Por esta razón también se analizara el comportamiento que tuvo el Cu con la presencia del agente oxidante  $H_2O_2$ .

Así como en los minerales anteriores el concentrado mixto se puso en contacto con la solución de Tiourea, este comportamiento se muestra en la Figura 31. Se observa que la extracción es baja, pero rápida: se lixivia el aproximadamente 20% y luego se estanca la extracción.



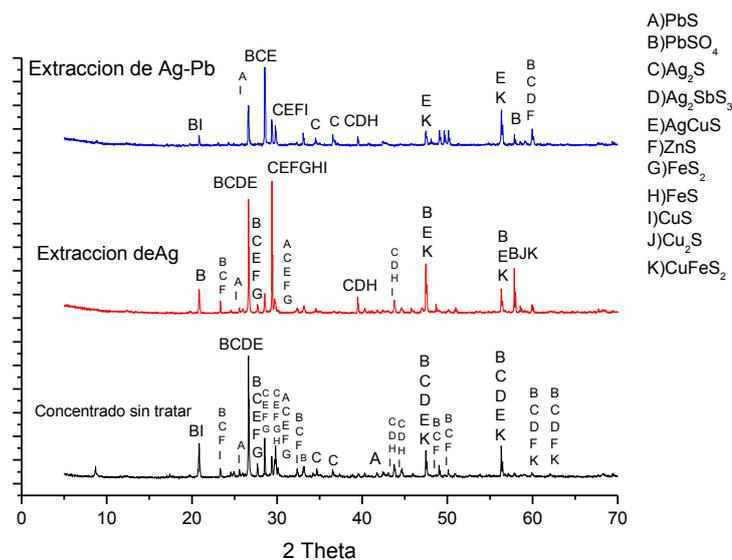
**Figura 31.** Extracción de Ag a partir del concentrado sin tratar. Condiciones: 20 g del concentrado en una solución de 0.2 M Tiourea y 0.05 M  $H_2O_2$ , durante 8 horas.

Después del pretratamiento con tiourea se realizó la extracción de Pb a partir del Citrato de Sodio encontrando una extracción alrededor del 88% (Figura 32); esto se debe a la oxidación previa de la galena con el  $H_2O_2$ .



**Figura 32.** Extracción de Pb con lixiviación previa de Tiourea. Condiciones: 18.38 g de concentrado en una solución de 1 M Citrato y 0.2 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

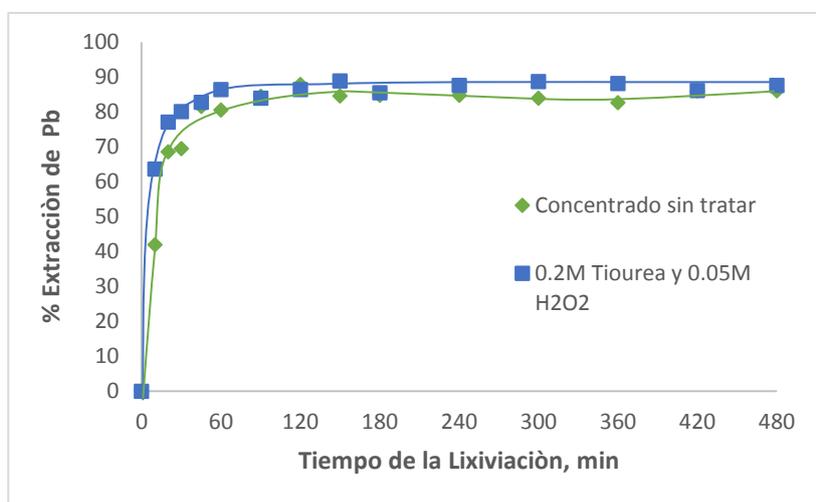
En la Figura 33 se comparan los difractogramas de la cabeza del mineral y el residuo de la lixiviación con Tiourea, en el cual se observa la poca disminución de las fases de Ag, algunas fases de Cu como la estromeyerita son liberadas. Este comportamiento se relaciona con investigaciones anteriores sobre la extracción de metales a partir de tiourea y diferentes oxidantes, tal es el caso de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, donde se encontraba un alto contenido de Ag, Au y Cu (Petri y col., 2011). En la lixiviación con Citrato de Sodio los picos de Galena y Anglesita disminuyeron su intensidad, esto dio como efecto el crecimiento de la intensidad la esfalerita y acantita.



**Figura 33.** Comparación de los difractogramas de concentrado Mixto sin tratar, y después de la extracción de Ag y Pb.

Como se había mencionado anteriormente las fases de plata están asociadas a la galena, así que al extraer la galena del mineral se podría desencapsular u oxidar las fases mineralógicas de la plata. Se comparó el comportamiento de la cinética de remoción del plomo en el concentrado sin tratar y en el residuo de la lixiviación con tiourea, encontrando un comportamiento similar en ambos casos.

Nuevamente como en los otros minerales estudiados se comenzó con el contacto de Citrato y después con la tiourea. Las extracciones de Pb del concentrado sin tratar y del residuo de la lixiviación con tiourea se muestran en la Figura 34, en donde se puede notar que la tendencia es similar en ambos casos; la extracción total alcanza alrededor del 86%-88%.



**Figura 34.** Extracción de plomo con el concentrado sin tratar y con una lixiviación previa de tiourea. Condiciones: 20 g (sin tratar) y 18.38g (con pretratamiento) de concentrado en una solución de 1 M Citrato y 0.2 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

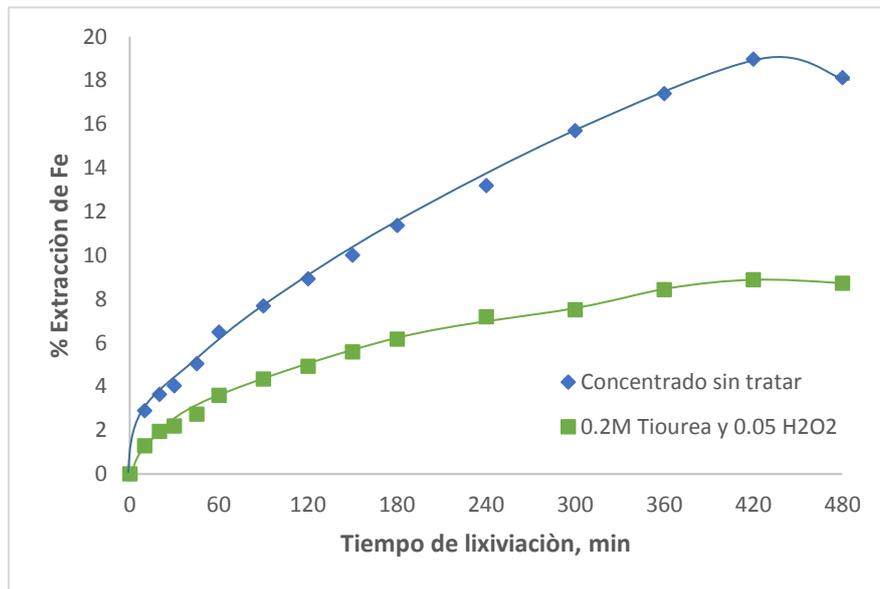
El tratamiento con Citrato de Sodio no solo ayudó a la extracción de Pb, sino que también se encontró extracción de Cu y Fe (Similar al concentrado Pb-Cu). Esto indica que el oxidante no afectó al Pb solamente (por lo cual no llegó al 100%), sino que también reaccionó a las fases del Fe y Cu (Figura 35 y 36):



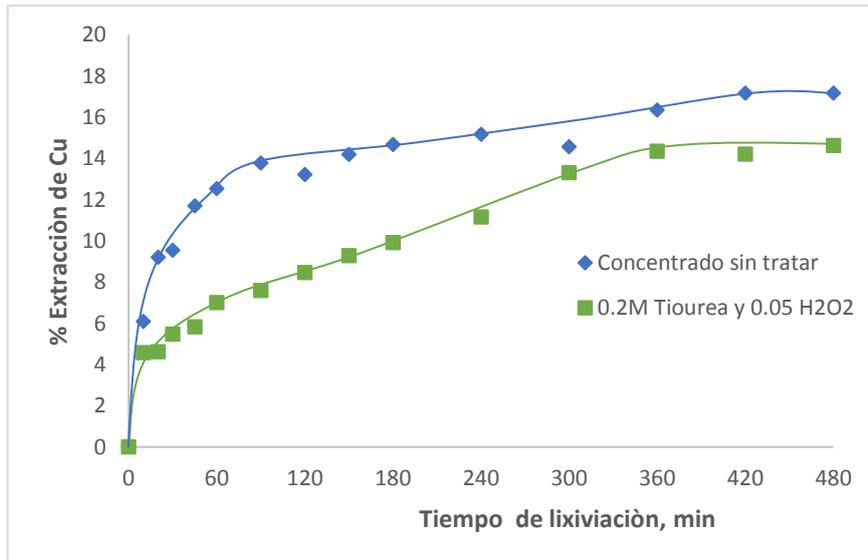
La extracción del cobre y del hierro se incrementa debido a la complejación con el ion citrato, como se muestra a continuación:



En las comparaciones de la extracción de Fe y Cu, se muestra que los mayores porcentajes en ambos casos son para el concentrado no ha sido tratado, en el caso de la disolución de la pirrotita alcanza  $\approx 18\%$  y un  $17\%$  en la extracción de la calcocita. Esto debido a que la complejación con el citrato ayuda a la disolución de estas fases.

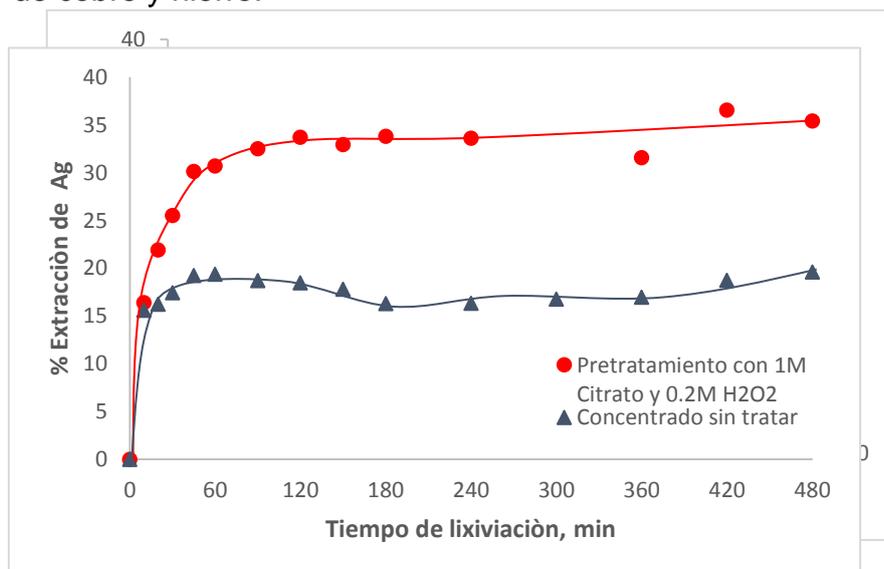


**Figura 35.** Extracción del Hierro en la solución de citrato con el concentrado sin tratar y con la lixiviación previa de Tiourea. Condiciones: 20g (sin tratar) y 18.38g (residuo de la lixiviación previa) de concentrado en una solución de 1 M Citrato y 0.2 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.



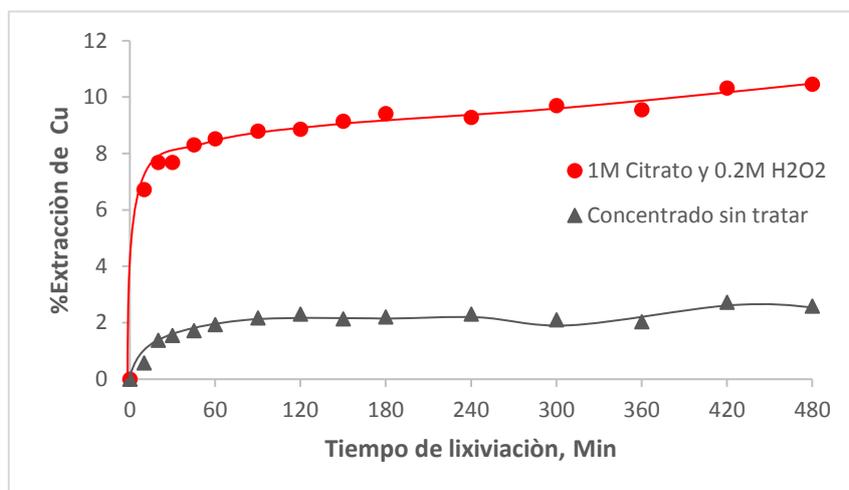
**Figura 36.** Extracción del cobre en la solución de citrato con el concentrado sin tratar y con pretratamiento. Condiciones: 20 g (sin tratar) y 18.38 g (con pretratamiento) de concentrado en una solución de 1 M Citrato y 0.2 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

En la Figura 37 se comparan las disoluciones de la plata con el concentrado sin tratar y después del contacto con Citrato de Sodio. Se encuentra mayor extracción cuando el concentrado haya sido pretratado con citrato para la extracción de Pb, porque en este proceso se logran liberar las fases de la plata, obteniendo un extracción de 35%. Vale la pena mencionar que se perdió casi el 50% del mineral en el pretratamiento, por la eliminación de la Galena y las fases lixiviables de cobre y hierro.



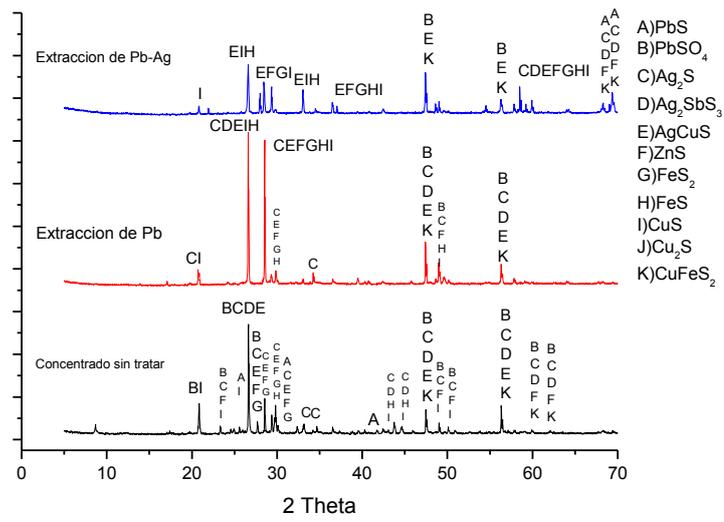
**Figura 37.** Extracción de plata con y sin pretratamiento de Citrato. Condiciones: 20 g (sin pretratamiento) y 10.085 g (con pretratamiento) de concentrado en una solución de 1 M Citrato y 0.2 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

En este caso no solo existió la lixiviación de plata sino también se siguió disolviendo el cobre, lo cual puede causar la baja extracción de la plata por la falta de oxidante (Figura 38).



**Figura 38.** Extracción de cobre con el concentrado sin tratar y con pretratamiento de Cit. Condiciones: 20 g (sin pretratamiento) y 10.085 g (con pretratamiento) de concentrado en una solución de 1 M Cit y 0.2 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Se puede observar en la Figura 39 la intensidad de los picos después de cada extracción, en el cual se presentan los picos de ZnS, CuFeS<sub>2</sub>, Cu<sub>2</sub>S, CuAgS, FeS y FeS<sub>2</sub>, que aumentan su tamaño después de la extracción con Citrato. Con respecto a la lixiviación con Tiourea, la intensidad de los picos de CuAgS disminuye por la disolución del cobre y la plata, mientras que de la fase de Ag<sub>2</sub>S aún se encuentran presentes algunos picos.



**Figura 39.** Comparación de los difractogramas de concentrado Mixto sin tratar, y después de las extracciones de plomo con citrato y de la plata con tiourea.

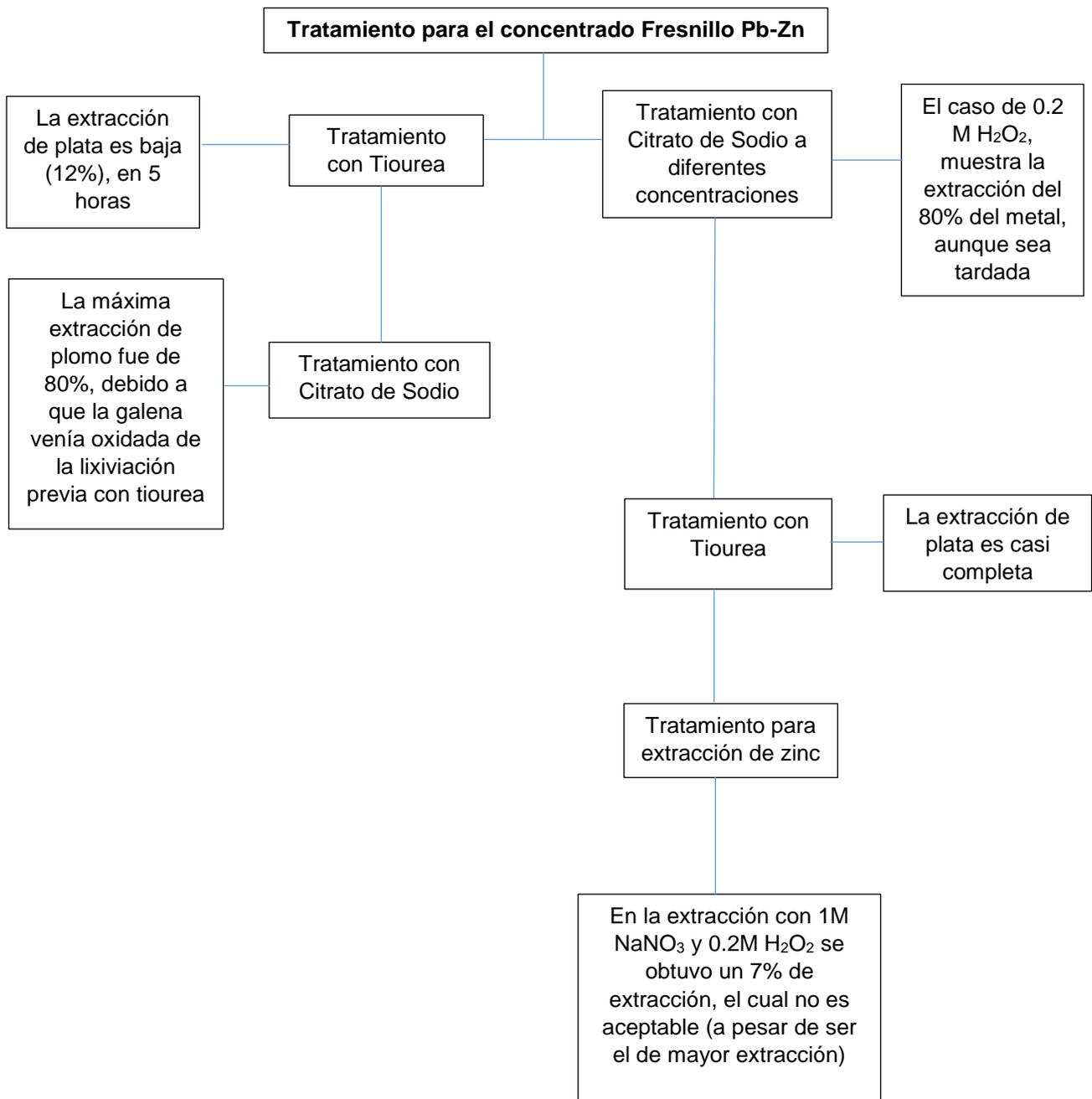
## 6. Conclusiones

A pesar del diferente contenido metálico en cada uno de los concentrados (Fresnillo Pb, Pb-Cu y Mixto), en los tres casos se encontró que se tiene graves implicaciones para la lixiviación de plata con tiourea la existencia de otras fases lixiviables. Cuando está presente galena en el concentrado o mineral, el agente oxidante (por lo menos en el caso del peróxido) se consumiría dejando la acantita y otras fases sulfurados de plata sin poder reaccionar. Por lo tanto, es necesario extraer la galena y otras fases más fácilmente oxidables antes de sujetar el sólido a un proceso de lixiviación con tiourea.

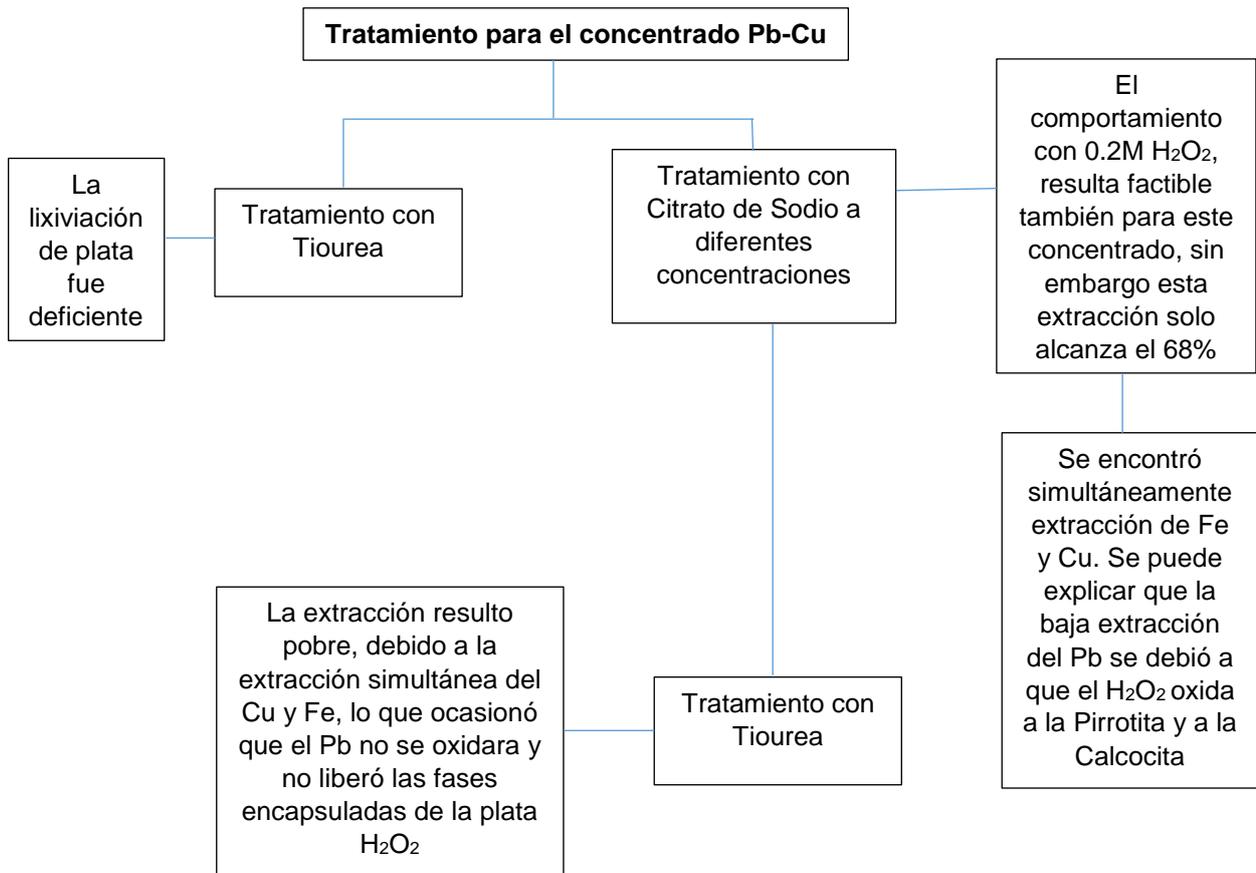
Cuando se presenta un porcentaje alto o cercano al Pb, la Pirrotita o Calcocita (ambos casos) podían reaccionar, impidiendo la extracción total del Pb, esto debido a que el  $H_2O_2$  oxidaba dichas fases. Ahora bien cabe la posibilidad (Caso concentrado mixto) que el cobre sea extraído por Tiourea, lo cual hace pobre la extracción de Ag, por su presencia en la fase mineralógica de  $CuAgS$ .

En cuanto a la extracción de Zinc, se observó que en la extracción con  $1M NaNO_3$  y  $0.2M H_2O_2$  se obtuvo un 7% de extracción, el cual no es aceptable (a pesar de ser el de mayor extracción). Se necesitaría seguir la investigación para encontrar un complejante idóneo que reaccione selectivamente con el zinc a temperatura ambiente.

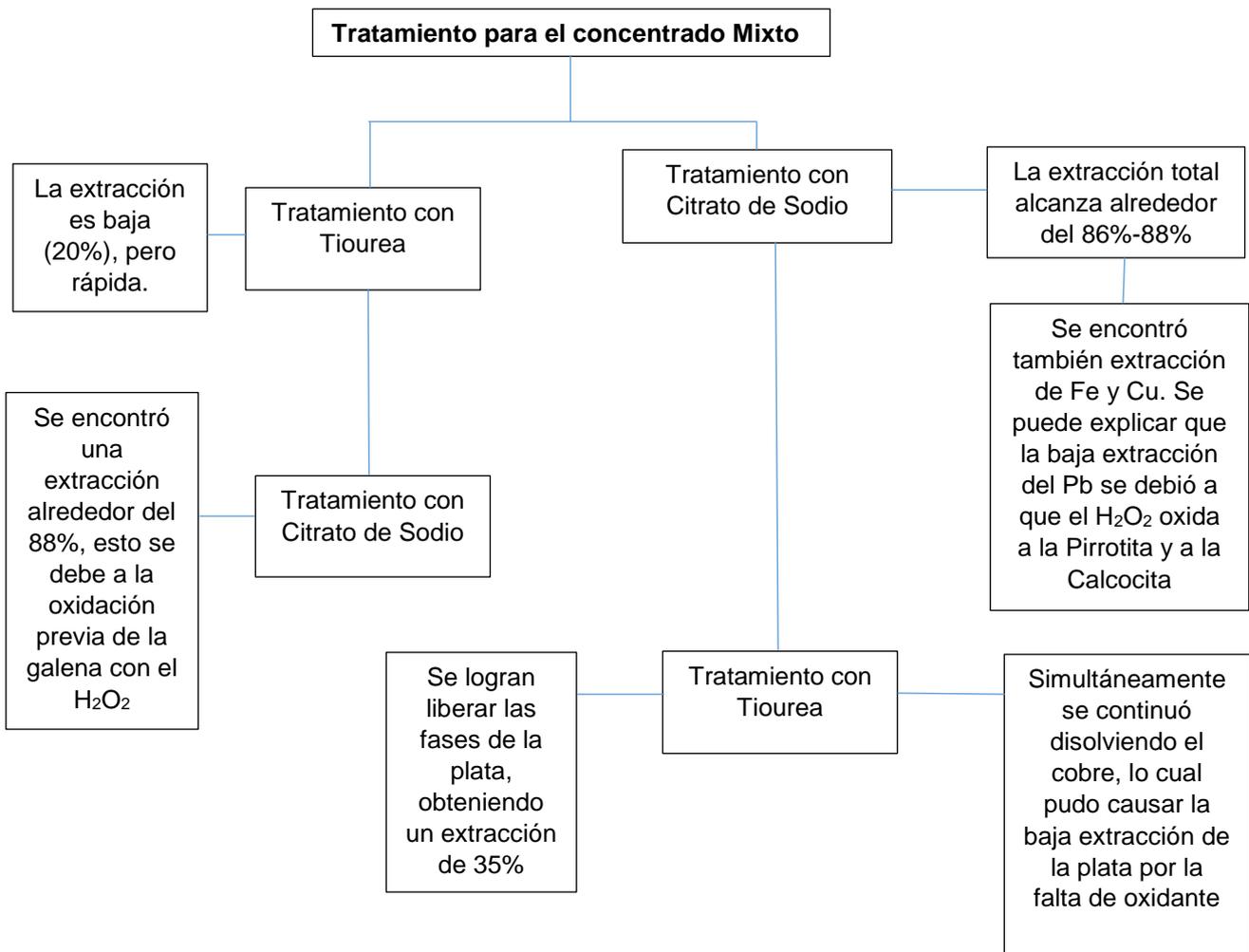
Los esquemas que muestran estas conclusiones se encuentran a continuación (Figura 40-42).



**Figura 40.** Esquema de las diferentes extracciones para el concentrado Fresnillo Pb-Zn.



**Figura 41.** Esquema de las diferentes extracciones para el concentrado Pb-Cu.



**Figura 42.** Esquema de las diferentes extracciones para el concentrado Mixto.

## 7. Bibliografía

Antonijevic, M.M., Jankovic, Z.D. y Dimitrijevic, M.D., 2004, Kinetic of chalcopyrite dissolution and hydrogen peroxide in sulphuric acid, *Hydrometallurgy*, 71(3-4), pp.329-334.

Balaz, P., 1996. Influence of solid state properties on ferric chloride leaching of mechanically activated galena. *Hydrometallurgy*, 40(3), pp. 359-368.

Bilston, D.W., La Brooy, S.R. y Woodcock, J.T., 1984, Gold and silver leaching from an oxidized gold ore with thiourea under controlled condition, *Symposium on Extractive Metallurgy*, pp. 51-60.

Cámara Minera de México (CAMIMEX), 2014, Informe anual 2014.

Castillo Jiménez, V. Tesis de Maestría en ciencias., 2014. Bases de la transformación de fases refractarias de plata presentes en concentrados minerales, Universidad Autónoma Metropolitana, México, DF, pp. 21-24.

Charley, W. R., 1987. Hydrometallurgical extraction of precious metals using thiourea, *Pract. Hydromet '83, Annual Symp of Uranium and Precious Metals*, 7th, pp. 75-81.

Cole, E.R. 1985. Update on Recovering Lead from Scrap Batteries. *Journal Metall.*, 37, pp. 79-83.

Cornelis, K., Cornelius, S., Hurlbut, JR., 1997. *Manual de Mineralogía* (4ta ed.).Barcelona: Reverte.

Diario Oficial de la Federación (DOF 2014), Boletín informativo 2014.

Dutrizac, J.E. y Chen, T.T., 1990. The effect of the elemental sulfur reaction product on the leaching of galena in ferric chloride media, *Metallurgical Transactions B*, 21(6), pp. 935-943.

Engitec Technologies (Engitec Technologies, 2015), Boletín informativo 2015.

Fuentes, G., Viñals, J., Herreros, O., 2009. Hydrothermal purification and enrichment of Chilean copper concentrates. Part 1: The behavior of bornite, covellite and pyrite. *Hydrometallurgy*, 95 (1), pp. 104–112.

Fuerstenau, M.C, y Han, K.N., 2003. *Principles of Mineral Processing*. USA: Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc.

Gabra, G., 1984, A kinetic study of the leaching of gold from pyrite concentrate using acidified thiourea, *AIME Conference on Precious Metals: Mining, Extraction and Processing*.

García, R. R., 1989, Extracción por solventes, sistema Zn-DEHPA, como alternativa para la producción de Zn electrolítico, Reporte de proyecto terminal, Universidad Autónoma Metropolitana, México, DF.

Ghahremaninezhad, A., Dixon, D. G., Asselin, E., 2012, Kinetics of the ferric–ferrous couple on anodically passivated chalcopyrite (CuFeS<sub>2</sub>) electrodes. *Hydrometallurgy*, Elsevier, 125(126), pp. 42-49.

González, J.L., 2003. *Metalurgia Mecánica*. Primera edición. Editorial Limunsa, pp. 10-26.

Grenon, M.D., Wu, M., Buszta, T. Janney, P., 1999. Environmental benefits of methanesulfonic acid: comparative properties and advantages. *Green Chem.* 1, pp. 127-140.

Habashi, F., 1967. Kinetics and mechanism of gold and silver dissolution in cyanide solution. Bulletin 59, State of Montana Bureau of Mines and Geology, pp 1- 42.

Humbert, F., 1983. Effects of climate change on cyanobacteria and their toxins. PhD Thesis, Nancy University, France.

Instituto Nacional de Estadística y Geografía, (INEGI), 2014, Informe anual 2014.

Korbel, P., Novak, M., 2003. *Enciclopedia de los minerales*. España: Libsa, pp. 10-35.

Krstev, A., Krstev, B., Golomeova, M., Golomeov, B., Krstev, D., 2000, Studies on the behaviors of  $PbSO_4/Pb$  and  $PbSO_4/PbO_2$  electrodes prepared from lead carbonate by powder microelectrode technique. *Journal of Wuhan University (Natural Sciences)*, 5(4), pp. 474-478.

Kumpiene, J., Lagerkvist, A., Maurice, C., 2007. Stabilization of Pb- and Cu-contaminated soil using coal fly ash and peat. *Environmental Pollution*, 145(1), pp. 365-373.

Lee, A.Y., 1986. Hydrometallurgical Process for Producing Lead and Elemental Sulfur from Galena Concentrates. Bureau of Mines RI 9055, pp. 13.

Luna, R. M. y Lapidus, G.T. 2000. Cyanidation Kinetics of silver sulfide, Hydrometallurgy, Vol. 56, pp. 171-188.

Maldonado, G. T. y Lapidus, G. T., 1991, Lixiviación de Plata usando Peróxido de Hidrógeno y Tiourea, Avances en Ingeniería Química 1990, R. Fonseca et al., Academia Mexicana de Investigación y Docencia en Ingeniería Química, México, pp. 660-672.

Morales, A.J., Villaseñor. C.M., 2004. Distribución geográfica de los minerales en las provincias argentíferas de la república Mexicana vista a través de un SIG, Boletín de Mineralogía, 18, pp. 25-26.

Morral, F.R., Jimeno, E., Molera, P., 2004. Metalurgia General Tomo II. Editorial Revertè, pp. 9-12.

National Institute of Standards and Technology (NIST) (2004). Critically Selected Stability Constants of Metal Complexes. NIST Standard Reference Database 46, Version 8.0.

Nomvalo, Z.T., 1986, Thiourea leaching of Witwaterstrand Ore., Extractive Metallurgy of Gold, SAIMM. Johannesburg.

Onuoha, A.C., 2002. Process for producing low alpha lead methanesulfonate. U.S.PATENT 6, 428,676 B1.

Onyedika, G.O., Achusim, A.C., Nwoko, C.I.A., Ogwuegbu, M.O.C., 2012. Chemistry, processes and problems of complex ores utilization: hydrometallurgical option, *Int. J. Chem. Sci.*, 10(1), pp.112-130.

Piper, R. A. y Hendrix, J. L., 1981, Extraction of gold from a Carlin-Type ore using thiourea, *Gold and Silver, Leaching, Recovery Economics and Processing*, cap. 11, pp. 93-108.

Rath, P.C., Paramguru, R.K., Jena P.K., 1988. Kinetics of dissolution of sulphide minerals in ferric chloride solution, 1: dissolution of galena, sphalerite and chalcopryrite. *Mineral Processing and extractive metallurgy: Transactions of the Institution of mining and metallurgy* 97(C), pp. C150-158.

Ritchie, Vol. 1, Young, C.A., Alfantazi, A.M., Anderson, C.G., Dreisinger, D.B., Harris, B. & James, A. (eds), TMS, pp. 461-473.

Román, F.O., 2006. Introducción a la recuperación y reciclado de los metales no férreos. Instituto Tecnológico Geo-Minero de España, pp. 178-187.

Sánchez, J.G., 1989. De minería, metalurgia y comercio de metales". Primera edición. Editorial Salamanca, pp. 20-25.

Sandberg, R.G, Huiatt, J.L., 1986, Recovery of vanadium, uranium, and phosphate from Idaho phosphorite ores, United States Dept. of the Interior, Bureau of Mines (Pittsburgh, Pa.).

Science Education Resource Center (SERC) 2015. Teaching Mineralogy with Crystal Structure Databases and Visualization Software. Fecha de consulta: 15 de Junio del 2015.

Secretaría de Economía (SE), 2014, Informe anual 2014.

Smith, R. M. y Martell, A. E., 1976. Critical Stability Constant; 4. Inorganic Complexes, Plenum Press (Ed.), New York.

Solís, M.O.J. Tesis de Doctorado en Ciencias, 2014. Lixiviación de calcopirita con compuestos orgánicos, Universidad Autónoma Metropolitana, México, DF, pp. 24-26.

Taylor, P.R., Choi, Y. y Vidal, E.E., 2003. Fluosilicic acid leaching of galena. Hydrometallurgy, Fifth International Conference in Honor of Professor Ian.

Universidad de Antioquia, Colombia, 2006. "Apuntes del proceso de flotación". Facultad de Ingeniería. Área de metalurgia.

Universidad de Buenos Aires, Argentina, 2012. "Apuntes del proceso de molienda". Facultad de Ingeniería. Área de metalurgia.

Universidad de Cantabria, España, 2002. "Apuntes de Metalurgia". Departamento de ciencia e ingeniería del terreno y de los materiales.

URL:

[http://serc.carleton.edu/research\\_education/crystallography/xldatabases.html](http://serc.carleton.edu/research_education/crystallography/xldatabases.html)

Viñals, J., Fuentes, G., Herreros, O., 2009. Hydrothermal purification and enrichment of Chilean copper concentrates. Part 2: The behavior of the bulk concentrates. *Hydrometallurgy*, 95 (2), pp. 113–120.

Viramontes-Gamboa, G., Peña-Gomar, M., Dixon, D.G., 2010, Electrochemical Hysteresis and Bistability in Chalcopyrite Passivation, *Hydrometallurgy* 105, 140-147.

Wang, S., Fang Z., 2003. Electrogenative leaching of galena with ferric chloride. *Minerals Engineering*, 16(9), pp. 869-872.

Zárate-Gutiérrez, R. y Lapidus, G.T. 2014. Selective leaching of lead from a lead-silver-zinc concentrate with hydrogen peroxide in citrate solutions, *Hydrometallurgy* 2014, pp. 235-243.

Zárate-Gutiérrez, R., Lapidus, G.T. y Morales, R.D. 2010. Pressure leaching of a lead–zinc–silver concentrate with nitric acid at moderate temperatures between 130 and 170 °C, *Hydrometallurgy*, 104(1), pp. 8-13.

Zhenghui, W., Dreisinger, D.B., Henning, U., Fassbender, S., 2013. The kinetics of leaching galena concentrates with ferric methanesulfonate solution. *Hydrometallurgy*.142, pp. 121-130.

## **Apéndice A. Conceptos básicos**

### **A.1. Metalurgia**

La palabra metalurgia designa aquella técnica través de la cual se obtienen los metales y asimismo a la elaboración de los mismos mediante los minerales que disponen. Cabe destacarse que la metalurgia también se encarga de estudiar el tema de las aleaciones, de controlar la calidad de todos los procesos y la corrosión (González, 2003).

### **A.2. Clasificación de procesos de separación de minerales**

#### **A.2.1. Pirometalurgia**

La **pirometalurgia** es la rama de la metalurgia que se encarga de la obtención y purificación de los metales, a través de la utilización del **calor**. Es la técnica más tradicional de extracción de metales, a partir de los minerales, eliminando la ganga, que se trata de silicatos u otros minerales sin interés, que se desechan para obtener el metal a partir del mineral.

Este método de obtención fue el primero en ser utilizado. Metales como el hierro, níquel, cobre, oro, etc., se obtienen desde el mineral gracias a esta técnica, que es utilizada en gran proporción debido a ser un proceso muy rápido en comparación con otros, pero tiene la desventaja de ser bastante contaminante para el medio ambiente debido a los residuos gaseosos como el SO<sub>2</sub> (Morales, 2008).

##### **A.2.1.1. Ventajas**

- Velocidades de reacción muy grandes.
- Altas producciones en reactores relativamente pequeños.
- Apta para recibir alimentaciones de minerales complejos.
- Idónea para alimentaciones heterogéneas formadas por minerales de diversas procedencias.

##### **A.2.1.2. Desventajas**

- No apta para el tratamiento de minerales pobres.

- Relativamente mala selectividad y poca eficiencia en las reacciones químicas de separación.
- Procesos que transcurren, a menudo, en varias etapas.
- Problemas medioambientales con los residuos gaseosos y el ruido.



**Figura A1.** Pirometalurgia (Sánchez, 1989).

### **A.2.2. Hidrometalurgia**

Se entienden los procesos de lixiviación selectiva (disolución) de los componentes valiosos de las menas y su posterior recuperación de la solución por diferentes métodos. El nombre hidrometalurgia se refiere al empleo generalizado de soluciones acuosas como medio de disolución. En hidrometalurgia se utiliza la propiedad por la cual los minerales oxidados son fácilmente atacables por los ácidos (Morales, 2008).

#### **A.2.2.1. Ventajas**

- Posibilidad de tratar minerales pobres o incluso marginales.
- Alta selectividad y alto grado de separación en las reacciones químicas.
- Alta pureza de los productos.
- Fácil control y optimización.
- Ausencia de polución por gases.

#### **A.2.2.2. Desventajas**

- Velocidades de reacción lentas.
- Poca producción por reactor o unidad productiva.
- Sensible a variaciones en la composición de la alimentación.

- Problemas en la eliminación y almacenamiento de los residuos generados.
- Problemas con las aguas residuales.



**Figura A2.** Hidrometalurgia (Sánchez, 1989).

Los procesos hidrometalúrgicos se basan en reacciones iónicas en medio acuoso y se pueden clasificar de la manera siguiente:

- a) Reacciones debidas a cambios de pH (hidrólisis), por hidrólisis se entienden las reacciones en las cuales interviene el agua o sus iones, por ejemplo:

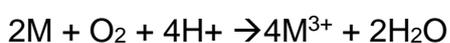


Al aumentar el pH, el catión aluminio reacciona primero precipitando el hidróxido el cual se va de nuevo a la disolución como un anión. Así, el aluminio puede encontrarse en disolución como un catión o como un anión.

Igualmente, al disminuir el pH ciertos aniones pueden sufrir reacciones, por ejemplo:



- b) Reacciones de óxido-reducción (redox): En presencia de oxígeno, muchos metales pueden ponerse en disolución acuosa, por ejemplo:



En disoluciones ácidas, algunos metales pueden disolverse con liberación de hidrógeno (Morral, 2004):



c) Formación de complejos: Distintos iones pueden reaccionar entre sí o con moléculas neutras dando iones complejos, ejemplos comunes son:



En el primer caso, el ión plata cambia de carga positiva a negativa. Así, mientras que la plata en una disolución de nitratos se encuentra presente como catión, la adición de NaCN o KCN la transforma en un anión complejo. De igual manera el ión  $Cu^{2+}$  puede formar complejos amoniacales, aminas en donde el número “n” aumenta al incrementarse la concentración de amoníaco en la disolución, pero sin que afecte la carga del ion.

d) Precipitación de compuestos sólidos: De la misma manera en que los hidróxidos sólidos pueden precipitarse por hidrólisis, otros iones pueden reaccionar formando precipitados sólidos, por ejemplo:



### A.3. Lixiviación

La lixiviación es un proceso por el cual se extrae uno o varios solutos de un sólido, mediante la utilización de un disolvente líquido. El proceso completo de extracción suele comprender la recuperación por separado del solvente y soluto. Ambas fases entran en contacto íntimo y el soluto o los solutos pueden difundirse desde el sólido a la fase líquida, lo que produce una separación de los componentes originales del sólido (Román, 2006).



**Figura A3.** Proceso de lixiviación (Sánchez, 1989).

### **A.3.1. Lixiviación selectiva**

Lixiviación Selectiva (disolución), es una forma de corrosión en el que un elemento o componente de una aleación es preferentemente disuelto, dejando un residuo (a menudo poroso) de los elementos que son más resistentes al medio ambiente particular (Sánchez, 1989).

### **A.3.2. Preparación de los sólidos para la lixiviación**

El método de preparación depende de la distribución de los minerales en el sólido original, de la naturaleza del sólido y del tamaño de la partícula. Si la materia soluble está rodeada de una matriz de materia insoluble, el disolvente se debe difundir hacia el interior para ponerse en contacto y disolver el material soluble, y después difundirse hacia afuera. Se utiliza la trituración y molienda previa de los minerales para aumentar la velocidad de lixiviación, de esta forma las porciones solubles quedan accesibles al disolvente (Morales, 2008).

### **A.3.3. Métodos de operación y equipos**

Las operaciones de lixiviación se realizan principalmente por lotes o semilotes, también se llevan a cabo en condiciones continuas. En cada categoría se encuentran diversos equipos que son del tipo de etapas o de contacto continuo. Las técnicas básicas son: la aspersion o goteo del líquido sobre el sólido y la completa inmersión del sólido en el líquido. El equipo utilizado se escoge según la forma de física de los sólidos y las dificultades, para tratarlo, así como su manejo y costo.

El mineral utilizado es un sólido que se encuentra finamente dividido, que se puede suponer en solución de lixiviación por agitación (Román, 2006).

#### A.4. Mineral

Un mineral es una sustancia natural que se diferencia del resto por su origen inorgánico, su homogeneidad, composición química preestablecida y que corrientemente ostenta una estructura de cristal. Los átomos se encuentran unidos, y se alinean de una manera especial llamada enrejado de cristales, o red de átomos. El enrejado de átomos es lo que le da al mineral su forma de cristal.

La clasificación mineral se basa en la composición química y en la estructura interna, las cuales en conjunto representan la esencia de un mineral y determinan sus propiedades físicas. De acuerdo con la composición química, los minerales se dividen en clases según el anión o grupo aniónico dominante, por ejemplo, los óxidos, los haluros, los sulfuros y los silicatos, entre otros (Aguayo y Trápaga, 1996).

##### A.4.1. Clasificación de los minerales

La clasificación química no es rígida, se pueden distinguir clases de compuestos químicos que incluyen a la mayoría de los minerales.

**Tabla A1.** Clasificación de los minerales (S.E.2015).

Clases	Características	Ejemplo
Elementos	Los elementos se encuentran en la naturaleza en estado puro o nativo, es decir, sin formar compuestos químicos.	Oro, grafito, diamante y azufre.
Sulfuros	Son compuestos formados por diversos metales y el azufre.	Galena, esfalerita y calcopirita.
Sulfosales	Compuestos formados por plomo, cobre o plata combinados con azufre y uno o más elementos, tales como antimonio arsénico y bismuto.	Pirargirita

Óxidos	Compuestos formados por un metal combinado con oxígeno u óxidos minerales que también contienen agua.	Hematites u oligisto ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), diásporo ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) y grupo hidroxilo (OH).
Haluros	Compuestos formados por metales combinados con cloro, flúor, bromo o yodo.	Halita o sal gema ( $\text{NaCl}$ ).
Carbonatos	Compuestos que contienen un grupo carbonato $\text{CO}_3^{-2}$ .	Calcita ( $\text{CaCO}_3$ ).
Fosfatos	Compuestos que contienen un grupo sulfato ( $\text{SO}_4$ ) en su estructura.	Barita ( $\text{BaSO}_4$ ).
Silicatos	Compuestos formados por varios elementos combinados con silicio oxígeno, que a menudo tienen una estructura química compleja, y minerales compuestos exclusivamente de silicio y oxígeno	Incluye a la familia del feldespato, la mica, el piroxeno, el cuarzo, la zeolita y el anfíbol.

## Apéndice B. Procesos en la Pirometalurgia

### B.1. Molienda

La molienda es una operación de reducción de tamaño de rocas y minerales de manera similar a la trituración. Los productos obtenidos por molienda son más pequeños y de forma más regular que los surgidos de trituración. Generalmente se habla de molienda cuando se tratan partículas de tamaños inferiores a 1" (1" = 2.54 cm).

La separación de los minerales valiosos de la ganga se realiza por medio de la pulverización lo cual implica la trituración y si es necesario, molienda, hasta un tamaño de partícula tal que el producto sea una mezcla de partículas de mineral y de ganga relativamente limpias. El grado correcto de liberación es la clave del éxito en el procesamiento de minerales. El mineral valioso debe estar libre de la ganga. Un proceso que sobremuele la mena es dañino, puesto que consume energía innecesariamente en la molienda y hace más difícil alcanzar una recuperación eficiente (Morales, 2008).



Figura B1. Proceso de molienda (U.B.A., 2012).

#### B.1.1. Grado de liberación mineralógica

El denominado Grado de Liberación es una expresión cuantitativa de la magnitud en que la molienda es capaz de obtener partículas minerales “libres”; su determinación solo es posible mediante la utilización de estudios microscópicos, y dado que es un parámetro de importancia decisiva tal determinación debe basarse en una metodología técnica y científicamente bien fundamentada.

Generalmente, una asociación (intercrecida) mineral contiene una o varias especies minerales aprovechadas (menas) y un número igual o mayor de especies minerales estériles e incluso hasta indeseables (gangas). Cualquier

intento de agrupar selectivamente (concentrar) a las primeras requiere, como condición previa, de tratar de separarlas (liberarlas) lo mejor posible de otras menas y/o de las gangas. Resulta por demás evidentemente que cualquier intento en esa dirección presupone conocer suficientemente la identidad de las especies minerales involucradas así como los tipos y grado de complejidad de los intercambios entre ellas (Morral, 2004).

Una liberación perfecta sería aquella en que todos los granos de una determinada especie mineral quedarán completamente separados de las otras especies asociadas; ello es prácticamente imposible de obtener fundamentalmente debido a que los esfuerzos mecánicos rompen más fácilmente el cuerpo de una especie mineral dada que los bordes entre una especie y otra. Por otro lado, cuanto más compleja la composición mineralógica y la geometría de los intercrecimientos más compleja será su respuesta a los esfuerzos mecánicos de futura y en consecuencia una determinada magnitud de molienda producirá tendencias de liberación muy diferenciadas entre una especie mineral y otra (U.B.A., 2012).

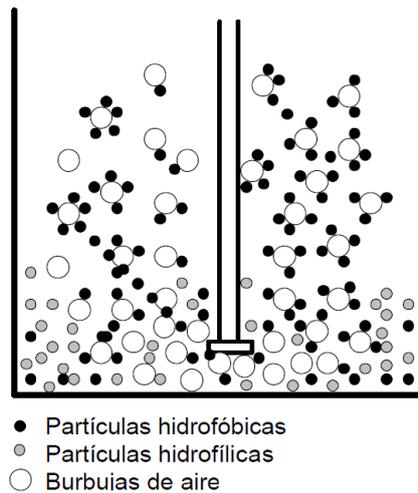
## **B.2. Flotación**

Es uno de los procesos más selectivos para la separación de especies sulfurosas, por ejemplo de Plomo- zinc y cobre – zinc. Surgió a partir del proceso de separación en medios densos, ya que la dificultad para la obtención de fluido con algunas densidades particulares obligó a la utilización de modificadores de superficie, con el fin de mejorar la selectividad del proceso.

Estos modificadores permiten convertir selectivamente en hidrofóbica la especie a separar, de tal forma que ante la presencia de un medio constituido por agua y aire (burbujas) la especie hidrofóbica rechaza el agua y se adhiere a las burbujas de aire que ascienden hacia la superficie del líquido.

Las burbujas de aire se pegan a las partículas si estas desplazan el agua de su superficie, lo que ocurre cuando tienen un comportamiento hidrofóbico. Siempre y cuando el conjunto de partículas adheridas a las burbujas de aire tenga una densidad global inferior a la del medio de separación, estas podrán viajar junto con las burbujas hacia la superficie; no obstante se requiere que la burbuja tenga la resistencia suficiente para llegar a la superficie sin romperse.

Una vez las burbujas de aire alcanzan la superficie, se requiere que se forme una espuma que mantenga retenida las partículas, porque de lo contrario las burbujas se reventarán y las partículas que flotan viajarán de nuevo hacia el fondo de la celda de separación. Por el contrario, las partículas no hidrofóbicas que tengan una densidad superior a la del medio en el que ocurre la separación se hundirán (S.E., 2015).

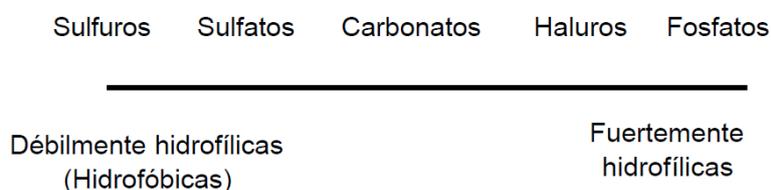


**Figura B2.** Representación del proceso de flotación (U.A., 2010).

La recuperación de la especie valiosa depende de la cantidad de partículas transportadas a la superficie (flotadas), por lo tanto, la estabilidad y el tamaño de las burbujas de aire que las transporta influyen directamente en la recuperación. En un proceso en el que se produzcan muchas burbujas pequeñas se obtendrá una mayor recuperación, que si se producen burbujas más grandes y en menor cantidad, ya que la recuperación depende del área superficial de las burbujas disponibles para que las partículas se adhieran a ellas.

El enriquecimiento que se puede lograr a través de la flotación depende de la selectividad de los reactivos colectores, depresores y activadores. Los reactivos colectores se encargan de convertir la superficie de las partículas en hidrofóbicas, por lo tanto se requiere de la selección de un colector que tenga la capacidad de modificar superficialmente tan sólo las partículas de la especie de interés. Si existen partículas de especies superficialmente afines, que no permiten una selectividad adecuada del colector (como es el caso de la separación de especies sulfurosas), se deben utilizar depresores que interactúen selectivamente sobre una de las especies de tal forma que cuando la partícula

que contiene el depresor en su superficie entre en contacto con el colector este no interactuó sobre ella (S.E., 2015).



**Figura B3.** Esquema de hidrofílico (U.A., 2010).

Después del proceso de molienda y flotación, el mineral ahora ya con una estructura diferente pasa a los tratamientos pirometalúrgicos. Estos se integran por los procesos tales como la tostación de menas de sulfuros, la aglomeración y sinterización de menas de óxidos y sulfuros, la reducción de los óxidos metálicos y la refinación del metal obtenido.

#### **B.4. Tostación de sulfuros**

La tostación es la oxidación de sulfuros metálicos para producir óxidos metálicos y dióxido de azufre, ejemplos típicos son:



Las menas de cobre, zinc y plomo típicamente se tuestan con el principal propósito de convertir a estas menas en óxidos para su posterior tratamiento de reducción. El dióxido de azufre, por lo tanto, es un subproducto del proceso de tostación y en una etapa subsecuente se convierte a ácido sulfúrico (U.C., 2002).

A pesar de las múltiples ventajas que ofrece la pirometalurgia como los son (Payno y Setien, 2006):

- Una rápida velocidad de reacción.
- Una producción elevada.
- Tratar menas heterogéneas (fácil extracción).

También tiene desventajas que afectan principalmente el medio ambiente, del mismo modo, además de que:

- Tienen poca selectividad.
- A menudo se deben repetir las etapas de obtención.

- Produce gran contaminación ambiental debido a los residuos gaseosos como el SO<sub>2</sub>.
- Consume una elevada cantidad de energía.

Estos procesos se han utilizado desde décadas pasadas para los minerales de fácil separación obteniendo así el hierro, níquel, cobre, oro, etc. Es necesario tomar en cuenta que para una buena recuperación por medio pirometalúrgico, se requiere que en el proceso de flotación el mineral tenga un grado de liberación adecuado para su concentración. De esta forma el metal de interés podrá ser recuperado, y no se tendrá complicaciones de pérdida de metales de valor para la fundición. Es un proceso muy rápido en comparación con otros, pero en la actualidad se busca reducir las emisiones de dióxido de azufre y el consumo de energía (Román, 2006).

## Apéndice C. Constantes de Formación

Los datos reportados por The National Institute of Standard and Technology (NIST), son utilizados fundamentalmente para conocer las constantes de formación de los diversos complejos de los iones (Plomo con Citrato de Sodio). También muestra las reacciones involucradas en los diagramas de Pourbaix en cada caso. Y a partir del Log K podemos conocer la energía de formación de cada reacción.

A partir del concentrado de Citrato se forman los siguientes complejos solubles del plomo (NIST ,2014), los cuales son manejados durante el diagrama de Pourbaix (Figura C1).

<b>Reacción</b>		<b>Log K</b>
$Pb^{2+} + C_6O_7H_5^{3-}$	→	$Pb(C_6O_7H_5)^-$ 4.44
$Pb^{2+} + 2C_6O_7H_5^{3-}$	→	$Pb(C_6O_7H_5)_2^{4-}$ 5.92
$Pb^{2+} + C_6O_7H_6^{2-}$	→	$Pb(C_6O_7H_6)$ 8.3
$Pb^{2+} + C_6O_7H_7^-$	→	$Pb(C_6O_7H_7)^+$ 11.14
$Pb^{2+} + 2C_6O_7H_5^{3-}$ +H <sup>+</sup>	→	$Pb_2(C_6O_7H_5)_2^{3-}$ 10.61
$2Pb^{2+} + 2C_6O_7H_5^{3-}$	→	$Pb_2(C_6O_7H_5)_2^{2-}$ 10.70
$2Pb^{2+} + 2C_6O_7H_5^{3-} +$ OH <sup>-</sup>	→	$Pb_2(C_6O_7H_5)_2(OH)^{3-}$ 16.76
$2Pb^{2+} + 2C_6O_7H_5^{3-} +$ 2OH <sup>-</sup>	→	$Pb_2(C_6O_7H_5)_2(OH)_2^{2-}$ 24.21

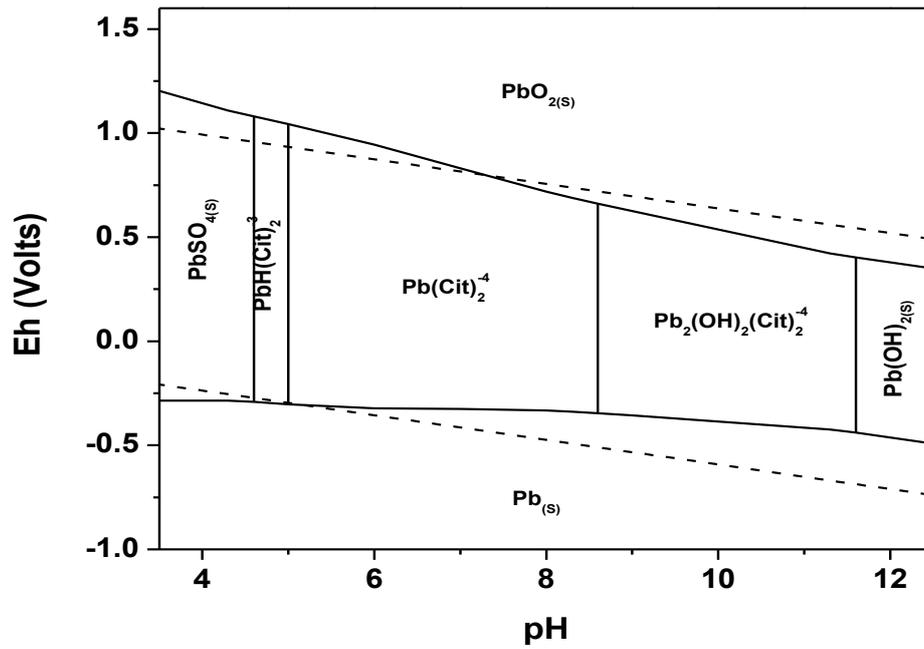


Figura C1. Diagrama de Pourbaix para complejos de Pb.



RECUPERACION DE METALES BARRAS  
Y PRECIOSOS DE MINERALES  
COMPLEJOS

En México, D.F., se presentaron a las 15:00 horas del día 25 del mes de septiembre del año 2015 en la Unidad Iztapalapa de la Universidad Autónoma Metropolitana, los suscritos miembros del jurado:

DR. ELICEO SOSA HERNANDEZ  
DR. ROBERTO ZARATE GUTIERREZ  
DRA. GRETCHEN TERRI LAPIDUS IAVINE

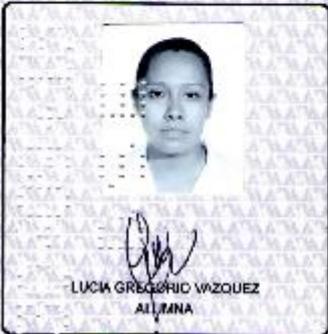
Bajo la Presidencia del primero y con carácter de Secretaría la última, se reunieron para proceder al Examen de Grado cuya denominación aparece al margen, para la obtención del grado de:

MAESTRA EN CIENCIAS (INGENIERIA QUIMICA)  
DE: LUCIA GREGORIO VAZQUEZ

y de acuerdo con el artículo 78 fracción III del Reglamento de Estudios Superiores de la Universidad Autónoma Metropolitana, los miembros del jurado resolvieron:

APROBAR

Acto continuo, el presidente del jurado comunicó a la interesada el resultado de la evaluación y, en caso aprobatorio, le fue tomada la protesta.



REVISÓ

LIC. RAJID CESAR DE LA PAZ SASSI  
DIRECTOR DE SISTEMAS ESCOLARES

DIRECTOR DE LA DIVISION DE CBI

DR. JOSE GILBERTO CORDOBA HERRERA

PRESIDENTE

DR. ELICEO SOSA HERNANDEZ

LOCAL

DR. ROBERTO ZARATE GUTIERREZ

SECRETARIA

DRA. GRETCHEN TERRI LAPIDUS IAVINE